

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

2020

ТОМ 20 № 3

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

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 20 № 3 2020

Основан в 2001 г.
Выходит 4 раза в год

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 20 No. 3 2020

Founded in 2001
4 issues per year

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Редакционная коллегия:

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

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

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

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

Editorial Board:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

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

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

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

Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

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

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Саратовский университет, Институт химии

Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»

Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

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

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University,

Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал «Электрохимическая энергетика» 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>Истомина А. С., Бушкова О. В.</i> Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов. Часть 1. Поливинилиденфторид, его производные и другие коммерциализованные материалы	115	<i>Журавлев В. Д., Щеколдин С. И., Андриюшин С. Е., Шерстобитова Е. А., Нефедова К. В., Бушкова О. В.</i> Электрохимические характеристики и фазовый состав литий-марганцевой шпинели с избытком лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$	157
<i>Бережная А. Г., Чернявина В. В., Лепешкин И. О.</i> Электрохимические свойства композитных электродов, содержащих наночастицы солей меди	132		
<i>Каменев Ю. Б., Чунц Н. И.</i> Ускоренный метод заряда свинцово-кислотного аккумулятора. 4. Импульсный заряд асимметричным током, газовыделение и ресурс	146		

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

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

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

CONTENTS

- Istomina A. S., Bushkova O. V.*
Polymer Binders for the Electrodes
of Lithium Batteries.
Part 1. Polyvinylidene Fluoride,
its Derivatives and Other Commercialized
Materials **115**
- Berezhnaya A. G., Chernyavina V. V.,
Lepeschkin I. O.*
Electrochemical Properties of the Composite
Electrodes Containing Nanoparticles
of Copper Salts **132**
- Kamenev Yu. B., Chunts N. I.*
Accelerated Model of Charging of Lead-Acid
Batteries. 4. Pulse Charge with Asymmetrical
Current, Gas Evolving and Service Life **146**
- Zhuravlev V. D., Shchekoldin S. I.,
Andrjushin S. E., Sherstobitova E. A.,
Nefedova K. V., Bushkova O. V.*
Electrochemical Characteristics and Phase
Composition of Lithium-Manganese Oxide
Spinel with Excess Lithium $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ **157**

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

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

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

УДК 544.6.076.32

**ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
ЧАСТЬ 1. ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД, ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ
И ДРУГИЕ КОММЕРЦИАЛИЗОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

А. С. Истомина¹, О. В. Бушкова^{1,2}

¹ФГБУН Институт химии твёрдого тела УрО РАН
620990, Россия, Екатеринбург, Первомайская, 91

²Центр компетенции НТИ при ФГБУН Институт проблем химической физики РАН
142432, Россия, Московская обл., Черноголовка, просп. акад. Семёнова, 1

✉ E-mail: ovbushkova@rambler.ru

Поступила в редакцию: 29.04.2020 / Принята: 14.05.2020 / Опубликовано: 30.09.2020

Обсуждается современное состояние технологий и разработок в области полимерных связующих для композиционных электродов литиевых электрохимических систем. Рассмотрен широкий круг используемых для этой цели синтетических и природных полимеров; особое внимание уделено коммерчески доступным материалам, образующим водные растворы или дисперсии. Продемонстрированы преимущества многофункциональных полимерных связующих. Показана необходимость индивидуального подбора связующего к конкретному активному материалу для достижения и сохранности высоких ёмкостных и мощностных характеристик аккумуляторов, а также для обеспечения их длительного безопасного циклирования.

Ключевые слова: полимерные связующие, композиционные электроды, литий-ионные аккумуляторы.

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

**Polymer Binders for the Electrodes of Lithium Batteries
Part 1. Polyvinylidene Fluoride, its Derivatives and Other Commercialized Materials**

Aigul S. Istomina¹, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7631-1038>, istominaaigul@gmail.com
Olga V. Bushkova^{1,2}, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>, ovbushkova@rambler.ru

¹ *Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS
91 Pervomaiskaya St., Ekaterinburg 620990, Russia*

² *NTI Competence Center of the Institute of Problems of Chemical Physics of RAS
1 Academician Semenov av., Chernogolovka, Moscow region 142432, Russia*

Received: 29 April 2020 / Accepted: 14 May 2020 / Published: 30 September 2020

The current situation in technology and developments in the field of polymer binders for composite electrodes of lithium electrochemical systems are discussed. A wide range of synthetic and natural polymers used for this purpose is considered. Emphasis is placed on commercially available materials, which form aqueous solutions or dispersions. The advantages of multifunctional polymer binders are demonstrated. The need for individual selection of a binder for a given active material to achieve and maintain high capacitive and power characteristics of the batteries, as well as to ensure their long-term safe cycling, is shown

Keywords: polymer binders, composite electrodes, lithium-ion batteries.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-115-131>

ВВЕДЕНИЕ

Исследования и разработки в области литий-ионных и пост-литий-ионных аккумуляторов

в основном сосредоточены на активных материалах положительного и отрицательного электродов и электролитах (см., например, обзоры [1–11]); большое внима-

ние уделяется сепараторам [12–16]. Однако не менее важную роль в эффективной и надёжной работе электрохимической ячейки играет оставшееся без подобного внимания полимерное связующее электродной массы [17–24]. Связующее выполняет две функции: связывает частицы активного материала и электронпроводящей добавки (сажи) в единое целое и одновременно соединяет их с токовым коллектором [22] (рис. 1). В целях достижения высокой плотности энергии содержание полимерного связующего, не участвующего в электродных процессах, должно быть как можно меньше. В то же время недостаточное количество связующего может отрицательно сказаться на механической прочности готового композиционного электрода и его сохранности в процессе циклирования, когда гранулы активных материалов изменяют свой объём. Таким образом, используемый полимер должен демонстрировать хорошие связующие свойства при минимальном содержании (≤ 10 мас. % [21]). Это подразумевает хорошую адгезию к активным материалам и металлическому токоподводу (алюминий, медь). Кроме того, полимерное связующее должно иметь высокую температуру текучести; это предотвращает деформацию пористой структуры готового композиционного электрода при технологической операции горячего прессования или каландрирования. (Сохранение пористости важно для пропитывания композиционной электродной массы электролитным раствором, обеспечивающим перенос ионов лития.) Полимер не должен растворяться в электролите, однако должен обладать способностью к ограниченному набуханию, что облегчает перенос Li^+ . Заметный положительный эффект оказывает также собственная литий-ионная или электронная проводимость полимерного связующего. Наконец, используемый полимер должен обладать высокой химической и электрохимической устойчивостью и не подвергаться деградации в условиях длительной эксплуатации аккумулятора. Реологические и поверхностно-активные свойства связующего, его

способность растворяться или образовывать дисперсии в воде либо растворителях с низкой теплотой испарения играют важнейшую роль в технологии изготовления суспензии электродной массы и в процессе её нанесения на токовый коллектор [17–24].

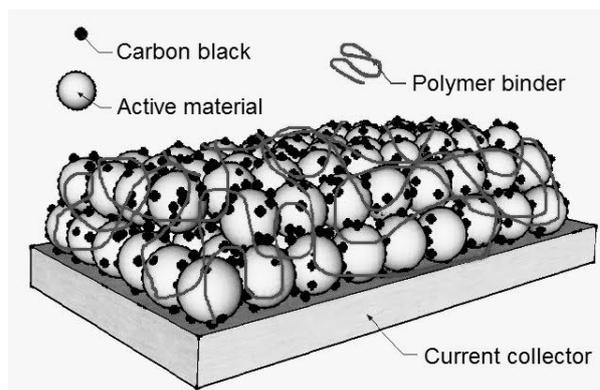


Рис. 1. Схематическое изображение композиционной электродной массы, состоящей из гранул активного материала, электронпроводящей добавки (сажи) и макромолекул полимерного связующего, нанесённой на токовый коллектор

Fig. 1. Schematic representation of the spread on the current collector composite electrode mass, which comprises granules of the active material, the electrically conductive additive (carbon black) and polymer binder macromolecules.

Таким образом, роль связующего в электрохимической ячейке не сводится только к механическому соединению компонентов электрода; оно должно быть совместимым со всей электрохимической системой в целом. Кроме того, оно должно также выполнять важнейшие функции диспергатора и загустителя на стадии изготовления электродов [18, 20]. Поэтому нельзя недооценивать важность правильного выбора полимерного связующего для обеспечения эффективной и долговременной работы аккумуляторов и совершенствования технологий их производства.

Макромолекулы полимеров, выбранных в качестве связующих, могут иметь различную структуру [25, 26] (рис. 2) и состоять из мономеров одного типа (гомополимеры) или нескольких (сополимеры). Классификация сополимеров [25, 26], основанная

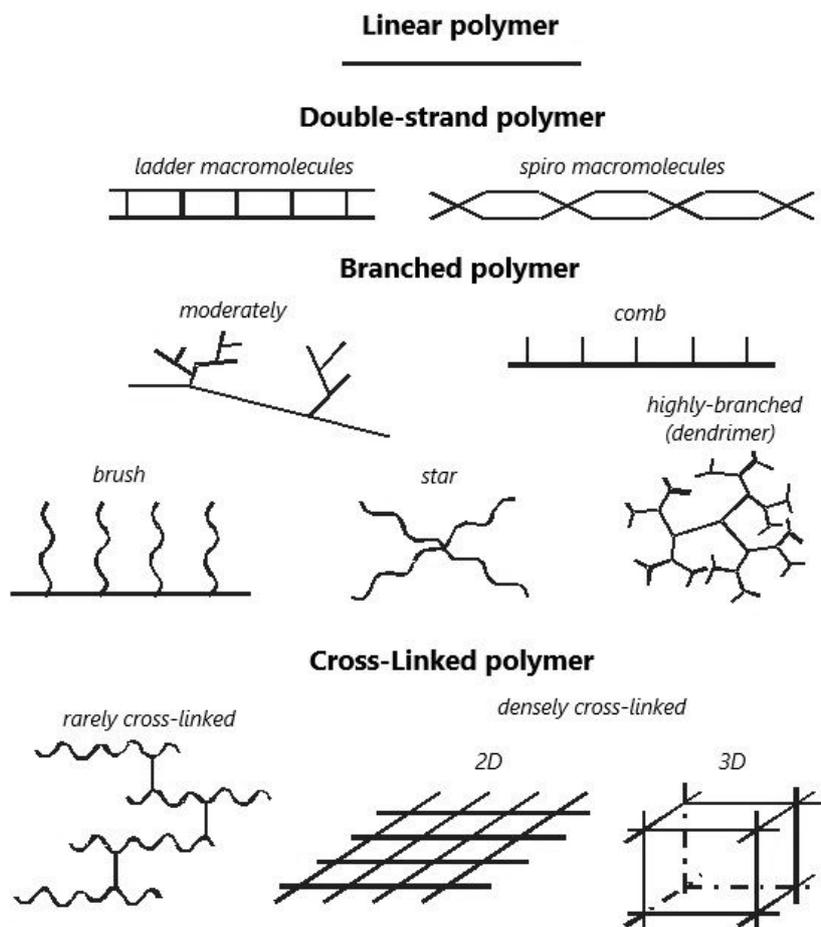


Рис. 2. Схематическое изображение различных структур полимерных молекул [26]

Fig. 2. Schematic representation of various structures of polymer molecules [26]

на расположении мономерных звеньев в молекулах, приведена в табл. 1.

В современных литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) массового выпуска до сих пор преимущественно используется поливинилиденфторид (PVdF), что обусловлено его механической, химической и электрохимической устойчивостью. Однако новые высокоэнергетические электродные материалы выдвигают и новые требования к полимерному связующему, которым PVdF в полной мере не отвечает. В настоящем обзоре рассмотрены другие варианты полимерных связующих (преимущественно коммерчески доступных) для литиевых электрохимических систем.

1. ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ МАССОВОГО ВЫПУСКА

В настоящее время в производстве ЛИА в качестве полимерных связующих для электродной массы используются полимеры и сополимеры на основе винилиденфторида, бутадиена со стиролом и акрилаты. Их структурные формулы приведены на рис. 3, а основные характеристики суммированы в табл. 2.

Поливинилиденфторид (PVdF) (см. рис. 3, а) в течение десятилетий был доминирующим полимерным связующим в массовом производстве ЛИА [17, 18]. PVdF относится к классу фторированных поли-

Таблица 1 / Table 1

Классификация сополимеров [25, 26]
Classification of copolymers [25, 26]

Тип (класс) сополимера	Описание	Строение цепи
С неустановленной структурой	Неустановленный порядок расположения мономерных звеньев разного сорта	—
Статистический	Последовательность расположения мономерных звеньев разного сорта в цепях подчиняется законам статистики	—A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-A-B—
Чередующийся	Имеет регулярное строение цепи: мономерные звенья разного сорта расположены в порядке чередования	—A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B—
Периодический	Имеет регулярное строение цепи: мономерные звенья разного сорта распределены упорядоченным образом	—A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C— —A-B-B-A-B-B-A-B-B-A-B-B— —A-A-B-B-A-A-B-B-A-A-B-B—
Блочный	Характерно блочное расположение мономерных звеньев в макромолекуле (под блоком понимается участок макромолекулы, содержащий один тип мономерных звеньев)	—A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B—
Привитой (графт)		—A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A— B B B B B

меров; соответственно, он характеризуется высокой температурой плавления, химической стойкостью к растворителям и высокой электрохимической стабильностью (до 5 В). Этот полимер обладает хорошей связующей способностью и при этом ограниченно набухает в электролите, способствуя переносу ионов лития к поверхности активного материала [17, 20]. Частично кристаллический PVdF имеет несколько полиморфных модификаций, однако преимущественно кристаллизуется с образованием α-фазы, скорость формирования которой максимальна. Степень кристалличности PVdF зависит от условий кристаллизации и может достигать 50–70% [21]. Высокая степень кристалличности обуславливает минимальную степень и низкую скорость набухания PVdF в органическом электролите, обеспечивая долговременную и стабильную работу ЛИТ. В то же время аморфная область в PVdF является хорошей матрицей для

электролита, благодаря чему ионы лития могут проходить через тонкий слой набухшего полимерного связующего [21]. PVdF выпускается целым рядом фирм-производителей под различными торговыми марками и в разнообразном ассортименте [19, 27–30] (см. табл. 2), включая химически модифицированные продукты с повышенной молекулярной массой и значительно улучшенными адгезионными свойствами Solef 5120, 5130, 5140 (SOLVAY) (их состав не разглашается [29]). Тем не менее, в последние годы в производстве ЛИА всё отчётливее проявляется тенденция к замене PVdF. Причины заключаются в высокой стоимости этого фторированного полимера, неэкологичности его производства, необходимости использовать в электродной суспензии органический растворитель (N-метил-2-пирролидон) (NMP), неудовлетворительных механических свойствах (низкая гибкость), недостаточно сильной адгезии к поверхно-

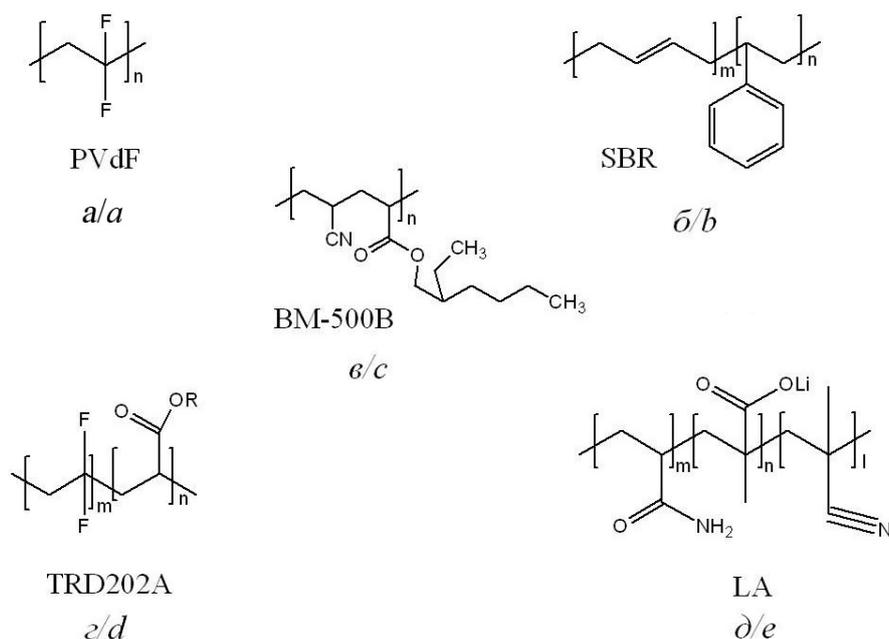


Рис. 3. Структурные формулы коммерциализованных полимерных связующих: поливинилиденфторид (а), бутадиен-стирольный каучук (б), статистический сополимер 2-этилгексилакрилата и акрилонитрила (в), сополимер винилиденфторида с акриловым мономером (г), блок-сополимер акриламида, метакрилата лития и акрилонитрила (д). (Указаны только основные компоненты сополимеризации; помимо них, связующее может содержать один или несколько дополнительных компонентов –X–, составляющих коммерческую тайну производителя)

Fig. 3. The chemical structure diagrams of commercialized polymer binders: poly(vinylidene fluoride) (a), styrene-butadiene rubber (b), random copolymer of 2-ethyl-hexylacrylate and acrylonitrile (c), vinylidene fluoride and acrylic monomer copolymer (d), acrylamide, lithium methacrylate and acrylonitrile block copolymer (e). (Only the main chain components are indicated; in addition to them, the binder may contain one or more additional copolymerization components –X– that make up the manufacturer's trade secret)

сти активных материалов и токового коллектора (только за счёт сил Ван-дер-Ваальса), а также в постепенной химической деградации в процессе эксплуатации аккумулятора. Кроме того, при повышенных температурах PVdF вступает в химические взаимодействия с литированным углеродом и литием [31] и очень сильно набухает и даже растворяется в карбонатных электролитах [17, 18]. Хотя химическая модификация PVdF позволяет предлагать продукт с улучшенными адгезионными свойствами и даже выпускать его в виде водной дисперсии (латекса) [32], тенденция к замене PVdF остаётся в силе.

Альтернативные варианты коммерциализованных связующих обеспечивают более сильное химическое или электростатическое взаимодействие с поверхностью

активных материалов и токовых коллекторов благодаря присутствию в составе макромолекул специальных функциональных групп, обладают улучшенными механическими свойствами и, что очень существенно, могут использоваться в виде водных растворов или дисперсий [33–36] (см. табл. 2).

Если первоначально PVdF был основным связующим веществом для обоих электродов ЛИА, то сейчас для отрицательных электродов преимущественно используется связующее на основе бутадиен-стирольного каучука (SBR) (см. рис. 3, б) в экологически безопасной латексной форме [22]. К сожалению, бутадиен-стирольный каучук нельзя использовать для изготовления положительных электродов, так как наличие двойных связей в звеньях бутадиена делает его

Таблица 2 / Table 2

Коммерциализованные полимерные связующие для ЛИА
Commercialized polymer binders for Li-ion batteries

Связующее	Производитель	Торговая марка	Растворитель	Применение
Поливинилиден-фторид (PVdF)	ARKEMA	KynarHSV series	NMP	Универсальное (включая высоковольтовые материалы положительного электрода)
	KUREHA	KF Polymer W#1100, 1300, 1700, 7200, 7300, 9100, 9300, 9700		
	SOLVAY	Solef 6020, 5120*, 5130*, 5140*		
	Shandong Dongyue Shenzhou Corporation	N810B, N806A		
	Shanghai 3F New Materials	FR905, FR925		
	Zhejiang Juhua	Серия JD		
	Targray	PVDF binder		
	SOLVAY	Solef PVdF latex XPH-838*, XPH-882*, XPH-859*, XPH-884*	Вода	
Фторакриловый сополимер	JSR	TRD202A	Вода	Положительный электрод
Бутадиен-стирольный латекс (SBR)	JSR	TRD102A, TRD104A, TRD2001, TRD1002, CB-1000	Вода	Отрицательный электрод
	Dajin	S2919		
	BASF	SD3511S ap		
	A&L	SN-307R, AL-1002, AL-2001, AL-3001		
	ZEON	BM-400B		
	Targray	PSBR100	Универсальное	
Сополимеры акрилонитрила	Chengdu Indigo Power Sources	LA132, LA133, LA135	Вода	Универсальное
	ZEON	BM-500B	NMP	Положительный электрод

Примечание. Сост. по: [19, 27–41]. *Химически модифицированный PVdF.
Note. Taken from Ref. [19, 27–41]. *Chemically modified PVdF.

неустойчивым к электрохимическому окислению. Будучи эластомером с температурой стеклования $T_g = -5^\circ\text{C}$, SBR обладает более высокой по сравнению с PVdF связывающей способностью, что позволяет снизить массовую долю полимера в электродной массе и получить при этом более гибкий электрод. Кроме того, ЛИА с SBR демонстрируют повышенную ёмкость и циклируемость. С одной стороны, использование связующего на водной основе значительно упроща-

ет изготовление электродов, но, с другой стороны, его латексная форма создаёт определённые сложности с получением устойчивых электродных суспензий. В этой связи к SBR в качестве загустителя добавляются натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-CMC) [22]. Связующие на основе SBR также выпускаются в большом разнообразии торговых марок (см. табл. 2).

ZEON Corporation (Япония) разработано связующее для положительного элект-

трода на основе статистического сополимера 2-этилгексилакрилата с акрилонитрилом (см. рис. 3, в). Это эластомер с температурой стеклования -40°C ; он выпускается под торговой маркой VM-500B и представляет собой дисперсию в N-метил-2-пирролидоне. Как и SBR, связующее VM-500B используется в паре с загустителем Na-CMC [22]. VM-500B был первым нефторированным полимером, используемым в производстве ЛИА как связующее для положительных электродов.

Компанией JSR (Япония) разработано связующее для положительного электрода в виде водной дисперсии на основе сополимера винилиденфторида с акриловым мономером (см. рис. 3, з); оно выпускается под торговой маркой TRD202A (см. табл. 2). Термическая устойчивость связующего TRD202A не уступает PVdF, а окно электрохимической стабильности составляет $\sim 2\text{--}4.6\text{ В}$ [37] (здесь и далее значения потенциала даны относительно Li^0/Li^+). Это позволяет использовать данный материал даже в электродах на основе высоковольтной шпинели $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$, получая более высокие характеристики, чем с PVdF [38]. Связующее TRD202A также требует добавления в электродную суспензию загустителя (Na-CMC).

Устойчивость к окислению является важнейшим параметром, определяющим пригодность полимера к использованию в качестве связующего для положительного электрода. Её можно предсказать с помощью квантово-химического расчета энергий молекулярных орбиталей – высшей занятой (highest occupied molecular orbital, HOMO) и нижней вакантной (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). На рис. 4 приведены результаты расчётов полуэмпирическим методом энергий HOMO и LUMO для некоторых полимеров, имеющих различные конформации и молекулярные массы [21, 24]. В качестве типичной молекулы низкомолекулярного растворителя для сравнения выбран ключевой компонент смешанного растворителя стандартного электролитно-

го раствора – этиленкарбонат (EC) [6, 10, 11]. Из рисунка видно, что энергия HOMO для макромолекул политетрафторэтилена (PTFE), поливинилиденфторида и полиакрилонитрила (PAN) ниже, чем у других полимеров. Это означает, что удалить электрон из данных полимеров очень трудно; соответственно, они должны быть стабильными в катодном полуэлементе ЛИА [22]. Таким образом, полимеры с энергией HOMO менее -10 эВ подходят для использования в качестве связующих для положительных электродов. Для связующего VM-500B (ZEON) аналогичные расчёты дали величину -11.4 эВ [22], что указывает на его устойчивость к окислению на аноде.

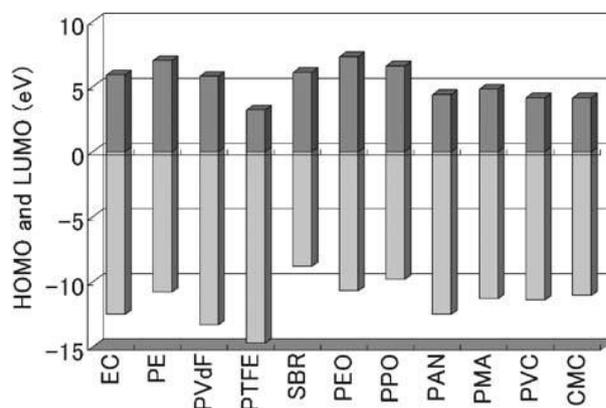


Рис. 4. Энергии HOMO и LUMO для растворителя – этиленкарбоната (EC), сепаратора из полиэтилена (PE) и некоторых полимеров [21, 24]

Fig. 4. HOMO and LUMO energies of the ethylene carbonate (EC) solvent, polyethylene (PE) separator, and various polymers [21, 24]

Компанией Chengdu Indigo Power Sources (Китай) было разработано и выпущено на рынок новое связующее в латексной форме на основе блок-сополимера акриламида, метакрилата лития и акрилонитрила (см. рис. 3, д), под торговыми марками LA132, LA133 и LA135 (см. табл. 2), не требующее добавления натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в ходе приготовления электродной суспензии. Данное связующее является универсальным, т. е. подходит как для положительного, так и для отрицательного электрода [39–41]. Акриловые латексы LA используются в массовом

производстве ЛИА с положительным электродом на основе LiFePO_4 , однако недавние исследования показали их пригодность и для более высоковольтных материалов. Так, в работе [39] LA132 был успешно апробирован в качестве водорастворимого связующего для $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM). В сравнении с Na-CMC и PVdF электрод с LA132 демонстрирует гораздо более высокую удельную ёмкость и сохранность ёмкости после 100 циклов – $146 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и 96.4% соответственно, тогда как электрод с Na-CMC даёт $122 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и 88%, а с PVDF – $121 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и 75%. В работе [40] исследовали связующее LA133 для отрицательного электрода на основе композита Si/C в сравнении с PVdF и полимером природного происхождения альгинатом натрия. Электрохимические исследования показали, что электрод с LA133 имеет наилучшие характеристики – начальная разрядная ёмкость $660.4 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ с сохранением 92.9% ёмкости после 50 циклов. Авторы работы [41] исследовали электрохимические характеристики серного электрода со связующим LA133 в сравнении с композицией SBR/Na-CMC. Было показано, что благодаря лучшим диспергирующим свойствам LA133 способствует более равномерному распределению частиц серы и углерода в электродной массе. Это обеспечивает более низкое внутреннее сопротивление и повышенную скорость диффузии ионов лития внутри электрода, что положительно сказывается на величине обратимой ёмкости (1176.2 против $867.3 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [41].

2. ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Электроды представляют собой высоконаполненные полимерные композиты, структура которых зависит от множества факторов. Поэтому очень важно понимать механизмы взаимодействия полимерного связующего с частицами наполнителей (активного вещества и электронпроводящей добавки). Именно эти взаимодействия и определяют в конечном счёте морфологию

готового электрода, состояние поверхности гранул активных материалов, их электрохимическую доступность и, в конечном итоге, поведение композиционных электродов при циклировании.

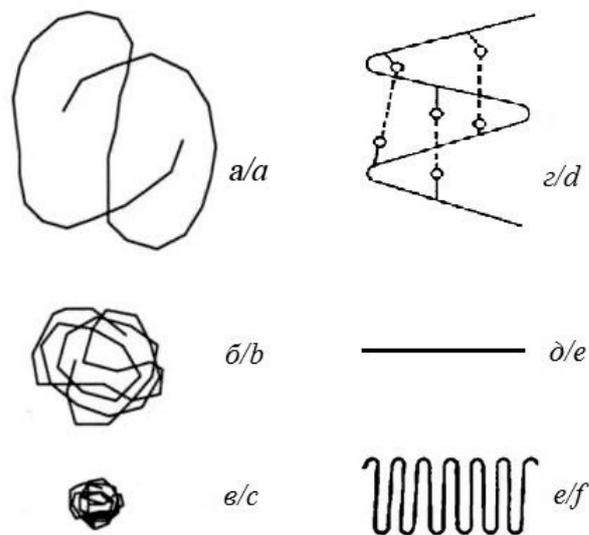


Рис. 5. Условное изображение конформаций полимерной цепи в растворе: набухший клубок (а), идеальный клубок (б) и глобула (в) (во всех случаях контурная длина цепи одинакова), спираль (г), стержень (д), складка (е) [25, 26]

Fig. 5. Schematic illustration of polymer chain conformation in the solution: swollen coil (a), ideal coil (b), globule (c) (in all cases the contour length of the chain is the same), helical conformation (d), rigid rod (e), folded conformation (f) [25, 26]

В процессе изготовления электрода для получения суспензии и регулирования её вязкости используется тот или иной растворитель. Природа растворителя влияет на конформацию полимерной цепи в растворе, которая для гибкоцепного полимера варьируется от глобулы в термодинамически плохом растворителе до набухшего клубка в термодинамически хорошем растворителе [25, 26] (рис. 5). Это, в свою очередь, определяет конечное распределение полимера в композитном электродном слое, нанесённом на токовый коллектор. Например, было показано, что при использовании различных двойных сложных эфиров (диэфиров) в качестве органических растворителей для полимерного связующего, конфор-

мация макромолекул PVdF может быть как глобулярной, так и вытянутой [42]. В работе [43] авторы исследовали влияние морфологии связующего (PVdF) на циклирование отрицательного электрода на основе композита Sn/SnSb. Было обнаружено, что в случае растворения PVdF в термодинамически хорошем растворителе (NMP) связующее равномерно распределяется внутри электрода, образуя тонкие нити диаметром ≤ 30 нм между частицами активного материала. В то же время при использовании термодинамически плохого растворителя (декан) макромолекулы формируют сферические частицы диаметром $\sim 200\text{--}300$ нм, неоднородно распределённые внутри композитного электрода. При этом устойчивость к циклированию была намного выше у электродов второго типа с неравномерным распределением связующего. Авторы объяснили этот эффект неодинаковой силой связывания и разным набуханием частиц PVdF различной морфологии, а также отличиями в пористости электродов и вероятным «буферным» эффектом полимерных частиц. Полученные в этой работе результаты ясно показывают, до какой степени поведение композиционного электрода при циклировании определяется его морфологией; это особенно важно принимать во внимание для сплавов лития, значительно изменяющих свой объём в процессе циклирования [43].

Интересно, что для графитовых электродов были получены прямо противоположные данные относительно влияния термодинамически плохого и хорошего растворителей на их электрохимические характеристики. Авторы серии работ [44, 45], изучавшие PVdF разных торговых марок от различных производителей, обнаружили корреляцию между исходной вязкостью суспензии электродной массы и распределением полимерного связующего PVdF по поверхности частиц графита (также различных марок от разных производителей). Электроды, изготовленные из более вязкой суспензии (хороший растворитель), показали бо-

лее однородное распределение PVdF. При этом модификация макромолекул PVdF гидроксильными и карбоксильными группами (1 мас.%) и увеличение его молекулярной массы приводят к улучшению адгезионных свойств. Было показано, что степень однородности композиционного электрода увеличивается с увеличением скорости удаления растворителя, поскольку быстрое испарение не позволяет перегруппироваться макромолекулам полимера. Электроды с более однородным распределением PVdF показали повышенную ёмкость и меньшее сопротивление. Авторы [45] относят это к особенностям сформировавшегося в присутствии полимера слоя SEI на поверхности графита, способности полимера к связыванию и набуханию в электролите, а также к положительному влиянию электрохимически активных атомов кислорода в модифицированном PVdF [45]. Однако в работе [46] представлена альтернативная точка зрения относительно влияния скорости испарения: чем медленнее удаляется растворитель из графитового электрода, тем равномернее распределяется PVdF по толщине электродной массы.

Несмотря на все противоречия, очевидно, что контроль параметров электродной суспензии, характера взаимодействия между частицами графита и полимерным связующим и условий сушки электродной массы крайне важны для формирования желаемых электрохимических свойств у композиционных электродов.

Использование PVdF для изготовления графитовых электродов создаёт определённые проблемы [45]. Во-первых, сообщается, что PVdF покрывает до 40–70% поверхности графита, замедляя проникновение ионов Li^+ в глубь гранул. Во-вторых, PVdF преимущественно адсорбируется на электрохимически активных боковых гранях частиц графита (через которые и происходит интеркаляция/деинтеркаляция лития) и из-за своей высокой вязкости может агрегироваться в кластеры, которые дополнительно блокируют наиболее реакционноспособные участ-

ки поверхности и уменьшают скорость переноса заряда. В-третьих, слабые адгезионные связи PVdF с графитом разрушаются вследствие расширения его частиц в процессе литирования и не могут быть полностью восстановлены после делитирования из-за низкой гибкости полимерной цепи; это приводит к нарушению электрических контактов между частицами.

Недостатки PVdF, одного из самых химически устойчивых связующих, в значительной мере могут быть компенсированы путём введения в макромолекулы второго и третьего компонентов сополимеризации или путём создания смеси полимеров на основе PVdF. Подобные исследования остаются одним из актуальных направлений в разработке новых полимерных связующих. В табл. 3 приведены примеры модифицированного таким образом поливинилиденфторида, апробированного в составе положительных и отрицательных электродов ЛИА.

Введение в структуру макромолекул PVdF звеньев гексафторпропилена (HFP) улучшает растворимость получаемого сополимера в органических растворителях (например, ацетоне) и увеличивает поглощение жидкого электролита, облегчая тем самым ионный перенос [47, 48]. Было показано, что проводимость электродов с сополимером, содержащим 12% и 5% HFP, в полтора раза выше, чем у электродов с гомополимером PVdF ($1.8 \cdot 10^{-1}$ вместо $1.1 \cdot 10^{-1}$ Ом⁻¹·см⁻¹). При комнатной температуре разрядная ёмкость ячеек с обоими сополимерами PVdF-HFP сохраняется через 150 циклов заряда-разряда, тогда как ёмкость ячейки с гомополимером PVdF снижается до 80% от начального значения через 112 циклов. Однако при повышенной температуре (60°C) наблюдались другие эффекты: 80% начальной ёмкости через 150 циклов обеспечили ячейки с гомополимером PVdF и сополимером с 5% HFP, тогда как в ячейке с сополимером, содержащим 12% HFP, падение ёмкости ниже 80% было зафиксировано уже после двух циклов заряда-разряда [47].

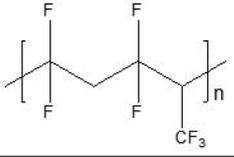
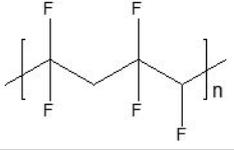
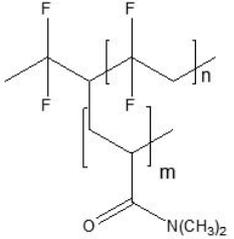
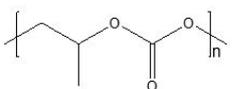
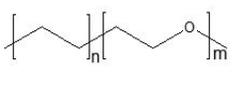
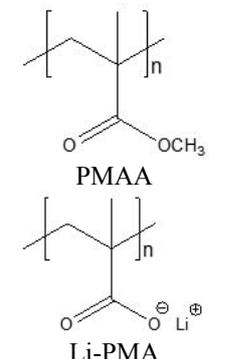
В работе [48] сопоставлены характеристики электродов на основе LiFePO₄, для которых в качестве связующих использованы коммерчески доступные сополимеры PVdF-TrFE (Solvane 250, отношение VdF/TrFE = 70 : 30 мас.%), PVdF-HFP (Solef 21216, отношение VdF/HFP = 88 : 12 мас.%) и модифицированный PVdF (Solef 5130), все производства «SOLVAY» (Бельгия). Хотя морфология и электропроводность электродов практически не отличались, значения разрядной ёмкости после 50 циклов при нормированном токе 1С составили 129, 75.5 и 94.3 мА·ч·г⁻¹ для PVdF, PVdF-HFP и PVdF-TrFE соответственно. Таким образом, молекулярная масса, структура цепи, число атомов фтора и полярность полимера оказывают существенное влияние на электрохимическое поведение положительного электрода. По мнению авторов [48], связующее PVdF-TrFE обеспечивает достаточно хорошую способность электрода к циклированию и поэтому является приемлемой альтернативой PVdF в литий-ионных аккумуляторах на основе электрохимической системы графит – LiFePO₄.

Модификацию PVdF можно осуществить путём синтеза привитого сополимера, в котором второй компонент сополимеризации – диметилакриламид – образует блок, расположенный в боковом ответвлении макромолекулы (см. табл. 3). Как показано в работе [49], такая модификация влияет на растворимость полимера, его способность к набуханию в электролите и адгезию к металлической фольге.

Удобным подходом к модификации PVdF является применение смеси полимеров, что позволяет сочетать преимущества материалов. В недавней работе [50] к PVdF добавляли полипропиленкарбонат (PPC) или блок-сополимер полиэтилена и полиэтиленоксида (PE-PEO) (см. табл. 3). Было показано, что добавка PPC уменьшает степень кристалличности PVdF, увеличивая межфазную адгезию в электродной массе на основе LiCoO₂. Макромолекулы PE-PEO действуют как поверхностно-активное ве-

Таблица 3 / Table 3

Сополимеры поливинилиденфторида и смеси полимеров на его основе
Copolymers of polyvinylidene fluoride and mixtures of polymers based on it

Сополимер (краткое обозначение)	Структурная формула	Растворитель	Опыт применения	Литература
Сополимер				
Статистический сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена (PVdF-HFP)		NMP	LiCoO ₂ LiFePO ₄	[47, 48]
Статистический сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом (PVdF-TrFE)		NMP	LiFePO ₄	[48]
Привитой сополимер поливинилиденфторида и диметилакриламида (PVdF-g-DMAM)		Ацетон	LiCoO ₂	[49]
Второй (третий) компонент смеси полимеров				
Бинарная смесь поливинилиденфторида и полипропиленкарбоната (PVdF/PPC)		NMP	LiCoO ₂	[50]
Бинарная смесь поливинилиденфторида и блок-сополимера полиэтилена и полиэтиленоксида (PVdF/PE-PEO)		NMP	LiCoO ₂	[50]
Тройная смесь поливинилиденфторида, полиметилметакрилата и литиевой соли полиметакриловой кислоты (PVdF/PMAA/Li-PMA)		NMP	Графит	[51]

щество для токопроводящей добавки, что улучшает распределение последней в электродной массе. В результате удельная ёмкость и другие характеристики полученных электродов лучше, чем при использо-

вании индивидуального PVdF. Однако добавки PPC и PE-PEO не должны превышать 30 мас.%, так как это приводит к ухудшению механических свойств композиционного электрода [50].

Смесь PVdF с полиметилметакрилатом (PMMA) и литиевой солью полиметакриловой кислоты (Li-PMA) (см. табл. 3) была специально разработана для графитового электрода [51]. PVdF обеспечивает связывание и достаточное поглощение электролита, PMMA отвечает за литий-ионную проводимость связующего, а Li-PMA увеличивает концентрацию свободных ионов лития и сокращает их диффузионный путь к поверхности частиц графита. Такое сочетание полимеров облегчило миграцию Li⁺, повысило скорость переноса заряда, улучшило адгезию связующего к поверхности графита при изменении объема и обеспечило более тонкий и стабильный слой SEI. При разряде нормированным током до 5C разрядная ёмкость электродов со связующим PVdF/PMMA/Li-PMA близка к 100% от разрядной ёмкости при C/10, тогда как для индивидуального PVdF – только 93.1% (рис. 4).

Оптимизированный состав смеси отвечает соотношению компонентов 6 : 4 : 2 [51].

Приведённые выше примеры показывают, что модификация поливинилиденфторида является довольно эффективным способом улучшения характеристик электродов. Введение в макромолекулы функциональных групп позволяет изменить природу межфазного взаимодействия, варьируя её от сил Ван-дер-Ваальса до водородной и даже химической связи с поверхностью активного материала. В то же время модификация не избавляет полностью от перечисленных выше недостатков, присущих PVdF.

В этой связи за последние годы был исследован широкий круг электрохимически устойчивых нефторированных синтетических и природных полимеров различного строения.

Продолжение следует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ding Y., Cano Z. P., Yu A., Lu J., Chen Z. Automotive Li-Ion batteries: Current status and future perspectives // *Electrochem. Energ. Rev.* 2019. Vol. 2, № 1. P. 1–28. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z>
2. Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L. K., Qi Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies // *J. Mater. Chem. A.* 2019. Vol. 7, № 7. P. 2942–2964. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/c8ta10513h>
3. Schmich R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries // *Nat. Energy.* 2018. Vol. 3, № 4. P. 267–278. DOI: <https://www.doi.org/10.1038/s41560-018-0107-z>
4. Choi J. W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities // *Nat. Rev. Mater.* 2016. Vol. 1, № 4. P. 1–16. DOI: <https://www.doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>
5. Schipper F., Aurbach D. A brief review: Past, present and future of lithium ion batteries // *Russ. J. Electrochem.* 2016. Vol. 52, № 12. P. 1229–1258. DOI: <https://www.doi.org/10.1134/S1023193516120120>
6. Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 23. P. 11503–11618. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cr500003w>
7. Wang Y., Zhong W. H. Development of electrolytes towards achieving safe and highperformance energystorage devices: A review // *ChemElectroChem.* 2015. Vol. 2, № 1. P. 22–36. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/celec.201402277>
8. Ярмоленко О. В., Юдина А. В., Игнатова А. А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* 2016. Т. 16, № 4. С. 155–195. DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2016-16-4-155-195>
9. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* 2017. Т. 17, № 2. С. 61–88. DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-61-88>
10. Бушкова О. В., Ярославцева Т. В., Добровольский Ю. А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор) // *Электрохимия.* 2017. Т. 53, № 7. С. 763–787. DOI: <https://www.doi.org/10.7868/S0424857017070015>
11. Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries / eds. T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue. New York: Springer, 2014. 476 p. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
12. Spotnitz R. Separators for Lithium-Ion Batteries // *Handbook of Battery Materials.* 2nd ed. / eds. C. Daniel, J. O. Besenhard. Wiley-VCH Verlag, 2011. P. 693–717. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/>

9783527637188.ch19 URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527637188.ch19>

13. Zhang S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 164. P. 351–364. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>

14. Deng N., Kang W., Liu Y., Ju J., Wu D., Li L., Hassan B. S., Cheng B. A review on separators for lithium-sulfur battery: progress and prospects // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 331. P. 132–155. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.044>

15. Nestler T., Schmid R., Munchgang W., Bazhenov V., Schilm J., Leisegang T., Meyer D. C. Separators – Technology review: Ceramic based separators for secondary batteries // *AIP Conf. Proc.* 2014. Vol. 1597, № 1. P. 155–184. DOI: <https://www.doi.org/10.1063/1.4878486>

16. Arora P., Zhang Z. Battery separators // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, № 10. P. 4419–4462. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cr020738u>

17. Chen H., Ling M., Hencz L., Ling H. Y., Li G., Lin Z., Liu G., Zhang S. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118, № 18. P. 8936–8982. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>

18. Lestriez B. Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries // *C. R. Chim.* 2010. Vol. 13, № 11. P. 1341–1350. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.crci.2010.01.018>

19. Ma Y., Ma J., Cui G. Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries // *Energy Storage Mater.* 2019. Vol. 20. P. 146–175. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.013>

20. Chou S.-L., Pan Y., Wang J. Z., Liu H. K., Dou S. X. Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16, № 38. P. 20347–20359. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/C4CP02475C>

21. Nagai A. Applications of PVdF-related materials for lithium-ion batteries // *Lithium-ion batteries: Science and technologies* / eds. M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa. New York: Springer, 2009. P. 155–162. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>

22. Yamamoto H., Mori H. SBR binder (for negative electrode) and ACM binder (for positive electrode) // *Lithium-ion batteries: Science and technologies* / eds. M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa. New York: Springer, 2009. P. 163–180. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>

23. Mazouzi D., Karkar Z., Hernandez C. R., Manero P. J., Guyomard D., Roue L., Lestriez B. Critical roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 280. P. 533–549. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.140>

24. Choi N.-S., Ha S.-Y., Lee Y., Jang J. Y., Jeong M.-H., Shin W. C., Ue M. Recent progress on polymeric binders for silicon anodes in lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2015. Vol. 6, № 2. P. 35–49. DOI: <https://www.doi.org/10.5229/JECST.2015.6.2.35>

25. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.

26. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. М.: ИЦ «Академия», 2010. 368 с.

27. PVDF electrode binders & separator coatings, 2018. URL: <https://www.extremematerials-arkema.com/export/sites/technicalpolymers/.content/medias/downloads/brochures/kynar-brochures/2017-new-kynar-battery-brochure-optimized.pdf> (дата обращения: 20.01.2020).

28. High performance binder for electrode. Kureha KF polymer, 2016. URL: https://www.kureha.co.jp/en/business/material/pdf/KFpolymer_BD_en.pdf (дата обращения: 20.01.2020).

29. High performance materials for batteries, 2017. URL: https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/tridion/documents/High-Performance-Materials-for-Batteries_EN.pdf.pdf (дата обращения: 20.01.2020).

30. Styrene-butadiene rubber and polyvinylidene fluoride based binders. URL: <https://www.targray.com/li-ion-battery/anode-materials/binders> (дата обращения: 20.01.2020).

31. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Poly (acrylonitrile-methyl methacrylate) as a non-fluorinated binder for the graphite anode of Li-ion batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2003. Vol. 33, № 11. P. 1099–1101. DOI: <https://www.doi.org/10.1023/A:1026225001109>

32. Solef®PVDF aqueous dispersions for lithium batteries. URL: https://www.rhodia.com.br/pt/binaries/Solef-PVDF-Aqueous-Dispersions-for-Lithium-Batteries_EN-229550.pdf (дата обращения: 20.01.2020).

33. Water based cathode binder, 2020. URL: <https://www.jsrmicro.be/emerging-technologies/battery-binder/water-based-cathode-binder> (дата обращения: 20.01.2020).

34. Binders for lithium ion rechargeable batteries. URL: http://www.zeon.co.jp/business_e/enterprise/imagelec/battery.html (дата обращения: 20.01.2020).

35. Introduction of LA132 aqueous binder. URL: <http://www.cd-ydl.com/en/index.php?go=product-6.html> (дата обращения: 20.01.2020).

36. Introduction of LA133 aqueous binder. URL: <http://www.cd-ydl.com/en/index.php?go=product-8.html> (дата обращения: 20.01.2020).

37. Wu Q., Ha S., Prakash J., Dees D. W., Lu W. Investigations on high energy lithium-ion batteries with aqueous binder // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 114. P. 1–6. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.068>

38. Tanabe T., Gunji T., Honma Y., Miyamoto K., Tsuda T., Mochizuki Y., Kaneko S., Ugawa S., Lee H., Ohsaka T., Matsumoto F. Preparation of water-resistant surface coated high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode and its cathode performance to apply a water-based hybrid polymer binder to Li-Ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 224. P. 429–438. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.064>
39. Zhong H., Sun M., Li Y., He J., Yang J., Zhang L. The polyacrylic latex: an efficient water-soluble binder for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode in li-ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2016. Vol. 20, № 1. P. 1–8. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s10008-015-2967-8>
40. Su M., Liu S., Wan H., Dou A., Liu K., Liu Y. Effect of binders on performance of Si/C composite as anode for Li-ion batteries // *Ionics*. 2019. Vol. 25, № 5. P. 2103–2109. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s11581-018-2611-6>
41. Wang W., Yue X., Meng J., Wang X., Zhou Y., Wang Q., Fu Z. Comparative study of water-based LA133 and CMC/SBR binders for sulfur cathode in advanced lithiumsulfur batteries // *J. Phys. Chem. C*. 2019. Vol. 123, № 1. P. 250–257. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10736>
42. Dikshit A. K., Nandi A. K. Thermoreversible gelation of poly (vinylidene fluoride) in diesters: Influence of intermittent length on morphology and thermodynamics of gelation // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33, № 7. P. 2616–2625. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/ma990898g>
43. Wachtler M., Wagner M. R., Schmied M., Winter M., Besenhard J. O. The effect of the binder morphology on the cycling stability of Li-alloy composite electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2001. Vol. 510, № 1–2. P. 12–19. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00532-0](https://www.doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00532-0)
44. Yoo M., Frank C. W., Mori S. Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 1. Surface morphology of a composite film and its relation to processing parameters // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, № 4. P. 850–861. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cm0209970>
45. Yoo M., Frank C. W., Mori S., Yamaguchi S. Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 2. Effect of solvent evaporation kinetics and chemical properties of PVDF on the surface morphology of a composite film and its relation to electrochemical performance // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16, № 10. P. 1945–1953. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cm0304593>
46. Muller M., Pfaffman L., Jaiser S., Baunach M., Trouillet V., Scheiba F., Scharfer P., Schabel W., Baue W. Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 340. P. 1–5. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.051>
47. Park C.-K., Kakirde A., Ebner W., Manivannan V., Chai C., Ihm D.-J., Shim Y.-J. High temperature stable lithium-ion polymer battery // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 97–98. P. 775–778. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00606-1](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00606-1)
48. Goren A., Costa C. M., Silva M. M. Lanceros-Mendez S. Influence of fluoropolymer binders on the electrochemical performance of C-LiFePO₄ based cathodes // *Solid State Ionics*. 2016. Vol. 295. P. 57–64. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.07.012>
49. Jarvis C. R., Macklin W. J., Macklin A. J., Mattingley N. J., Kronfli E. Use of grafted PVdF-based polymers in lithium batteries // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 97. P. 664–666. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00696-6](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00696-6)
50. Zheng M., Fu X., Wang Y., Reeve J., Scudiero L., Zhong W.-H. Poly(vinylidene fluoride)-based blends as new binders for lithium-ion batteries // *ChemElectroChem*. 2018. Vol. 5, № 16. P. 2288–2294. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/celec.201800553>
51. Wang Y., Zhang L., Qu Q., Zhang J., Zheng H. Tailoring the interplay between ternary composite binder and graphite anodes toward high-rate and long-life Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 191. P. 70–80. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.025>

REFERENCES

1. Ding Y., Cano Z. P., Yu A., Lu J., Chen Z. Automotive Li-Ion batteries: Current status and future perspectives. *Electrochem. Energ. Rev.*, 2019, vol. 2, no. 1, pp. 1–28. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z>
2. Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L. K., Qi Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. *J. Mater. Chem. A.*, 2019, vol. 7, no. 7, pp. 2942–2964. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/c8ta10513h>
3. Schmuck R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, no. 4, pp. 267–278. DOI: <https://www.doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
4. Choi J. W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, vol. 1, no. 4, pp. 1–16. DOI: <https://www.doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>
5. Schipper F., Aurbach D. A brief review: Past, present and future of lithium ion batteries. *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 12, pp. 1095–1121. DOI: <https://www.doi.org/10.1134/S1023193516120120>
6. Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114,

- no. 23, pp. 11503–11618. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cr500003w>
7. Wang Y., Zhong W. H. Development of electrolytes towards achieving safe and highperformance energy-storage devices : A review. *ChemElectroChem*, 2015, vol. 2, no. 1, pp. 22–36. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/celec.201402277>
8. Yarmolenko O. V., Yudina A. V., Ignatova A. A. The state of the art and prospects for the development of electrolyte systems for lithium power sources. *Electrochemical Energetics*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 155–195 (in Russian). DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2016-16-4-155-195>
9. Kulova T. L., Skundin A. M. The problems of low-temperature lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 61–88 (in Russian). DOI: <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-61-88>
10. Bushkova O. V., Yaroslavtseva T. V., Dobrovolsky Yu. A. New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review). *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 7, pp. 677–699. DOI: <https://www.doi.org/10.1134/S1023193517070035>
11. Jow T. R., Xu K., Borodin O., Ue M., eds. *Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries*. New York, Springer, 2014. 476 p. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
12. Spotnitz R. Separators for Lithium-Ion Batteries. In: C. Daniel, Besenhard J. O., eds. *Handbook of Battery Materials*. 2nd ed. Wiley-VCH Verlag, 2011, pp. 693–717. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/9783527637188.ch19> Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527637188.ch19>
13. Zhang S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, pp. 351–364. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>
14. Deng N., Kang W., Liu Y., Ju J., Wu D., Li L., Hassan B. S., Cheng B. A review on separators for lithiumsulfur battery : progress and prospects. *J. Power Sources*, 2016, vol. 331, pp. 132–155. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.044>
15. Nestler T., Schmid R. Münchgesang W., Bazhenov V., Schilm J., Leisegang T., Meyer D. C. Separators – Technology review : Ceramic based separators for secondary batteries. *AIP Conf. Proc.*, 2014, vol. 1597, no. 1, pp. 155–184. DOI: <https://www.doi.org/10.1063/1.4878486>
16. Arora P., Zhang Z. Battery separators. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 10, pp. 4419–4462. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cr020738u>
17. Chen H., Ling M., Hencz L., Ling H. Y., Li G., Lin Z., Liu G., Zhang S. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices. *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118, no. 18, pp. 8936–8982. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>
18. Lestriez B. Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries. *C. R. Chim.*, 2010, vol. 13, no. 11, pp. 1341–1350. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.crci.2010.01.018>
19. Ma Y., Ma J., Cui G. Small things make big deal : Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 20, pp. 146–175. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.enstm.2018.11.013>
20. Chou S.-L., Pan Y., Wang J. Z., Liu H. K., Dou S. X. Small things make a big difference : binder effects on the performance of Li and Na batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, vol. 16, no. 38, pp. 20347–20359. DOI: <https://www.doi.org/10.1039/C4CP02475C>
21. Nagai A. Applications of PVdF-related materials for lithium-ion batteries. In: M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, eds. *Lithium-ion batteries : Science and technologies*. New York, Springer, 2009, pp. 155–162. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>
22. Yamamoto H., Mori H. SBR binder (for negative electrode) and ACM binder (for positive electrode). In: M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, eds. *Lithium-ion batteries : Science and technologies*. New York, Springer, 2009, pp. 163–180. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>
23. Mazouzi D., Karkar Z., Hernandez C. R., Manero P. J., Guyomard D., Roué L., Lestriez B. Critical roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes. *J. Power Sources*, 2015, vol. 280, pp. 533–549. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.140>
24. Choi N.-S., Ha S.-Y., Lee Y., Jang J. Y., Jeong M.-H., Shin W. C., Ue M. Recent progress on polymeric binders for silicon anodes in lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 35–49. DOI: <https://www.doi.org/10.5229/JECST.2015.6.2.35>
25. Tager A. A. *Fizikokhimiya polimerov* [Physical Chemistry of Polymers]. Moscow, Mir Publ., 1978. 544 p. (in Russian).
26. Semchikov Y. D. *Vysokomolekuljarnye soedinenija* [Polymers]. Moscow, Academia Publ., 2010. 368 p. (in Russian).
27. *PVDF electrode binders & separator coatings*, 2018. Available at: <https://www.extremematerials-arkema.com/export/sites/technicalpolymers/slash.content/medias/downloads/brochures/kynar-brochures/2017-new-kynar-battery-brochure-optimized.pdf> (accessed 20 January 2020).
28. *High performance binder for electrode. Kyreha KF polymer*, 2016. Available at: https://www.kureha.co.jp/en/business/material/pdf/KFpolymer_BD_en.pdf (accessed 20 January 2020).
29. *High performance materials for batteries*, 2017. Available at: https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/tridion/documents/High-Performance-Materials-for-Batteries_EN.pdf (accessed 20 January 2020).

30. *Styrene-butadiene rubber and polyvinylidene fluoride based binders*. Available at: <https://www.targray.com/li-ion-battery/anode-materials/binders> (accessed 20 January 2020).
31. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Poly (acrylonitrile-methyl methacrylate) as a non-fluorinated binder for the graphite anode of Li-ion batteries. *J. Appl. Electrochem.*, 2003, vol. 33, no. 11, pp. 1099–1101. DOI: <https://www.doi.org/10.1023/A:1026225001109>
32. *Solef® PVDF aqueous dispersions for lithium batteries*. Available at: https://www.rhodia.com.br/pt/binaries/Solef-PVDF-Aqueous-Dispersion-for-Lithium-Batteries_EN-229550.pdf (accessed 20 January 2020).
33. *Water based cathode binder*, 2020. Available at: <https://www.jsrmicro.be/emerging-technologies/battery-binder/water-based-cathode-binder> (accessed 20 January 2020).
34. *Binders for lithium ion rechargeable batteries*. Available at: http://www.zeon.co.jp/business_e/enterprise/imagelec/battery.html (accessed 20 January 2020).
35. *Introduction of LA132 aqueous binder*. Available at: <http://www.cd-ydl.com/en/index.php?go=product-6.html> (accessed 20 January 2020).
36. *Introduction of LA133 aqueous binder*. Available at: <http://www.cd-ydl.com/en/index.php?go=product-8.html> (accessed 20 January 2020).
37. Wu Q., Ha S., Prakash J., Dees D. W., Lu W. Investigations on high energy lithium-ion batteries with aqueous binder. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 114, pp. 1–6. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.068>
38. Tanabe T., Gunji T., Honma Y., Miyamoto K., Tsuda T., Mochizuki Y., Kaneko S., Ugawa S., Lee H., Ohsaka T., Matsumoto F. Preparation of water-resistant surface coated high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode and its cathode performance to apply a water-based hybrid polymer binder to Li-Ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 224, pp. 429–438. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.064>
39. Zhong H., Sun M., Li Y., He J., Yang J., Zhang L. The polyacrylic latex: an efficient water-soluble binder for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode in lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2016, vol. 20, no. 1, pp. 1–8. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s10008-015-2967-8>
40. Su M., Liu S., Wan H., Dou A., Liu K., Liu Y. Effect of binders on performance of Si/C composite as anode for Li-ion batteries. *Ionics*, 2019, vol. 25, no. 5, pp. 2103–2109. DOI: <https://www.doi.org/10.1007/s11581-018-2611-6>
41. Wang W., Yue X., Meng J., Wang X., Zhou Y., Wang Q., Fu Z. Comparative study of water-based LA133 and CMC/SBR binders for sulfur cathode in advanced lithium-sulfur batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, no. 1, pp. 250–257. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10736>
42. Dikshit A. K., Nandi A. K. Thermoreversible gelation of poly (vinylidene fluoride) in diesters: Influence of intermittent length on morphology and thermodynamics of gelation. *Macromolecules*, 2000, vol. 33, no. 7, pp. 2616–2625. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/ma990898g>
43. Wachtler M., Wagner M. R., Schmied M., Winter M., Besenhard J. O. The effect of the binder morphology on the cycling stability of Li-alloy composite electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 510, no. 1–2, pp. 12–19. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00532-0](https://www.doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00532-0)
44. Yoo M., Frank C. W., Mori S. Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 1. Surface morphology of a composite film and its relation to processing parameters. *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, no. 4, pp. 850–861. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cm0209970>
45. Yoo M., Frank C. W., Mori S., Yamaguchi S. Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 2. Effect of solvent evaporation kinetics and chemical properties of PVDF on the surface morphology of a composite film and its relation to electrochemical performance. *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, no. 10, pp. 1945–1953. DOI: <https://www.doi.org/10.1021/cm0304593>
46. Muller M., Pfaffman L., Jaiser S., Baunach M., Trouillet V., Scheiba F., Scharfer P., Schabel W., Baue W. Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2017, vol. 340, pp. 1–5. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.051>
47. Park C.-K., Kakirde A., Ebner W., Manivannan V., Chai C., Ihm D.-J., Shim Y.-J. High temperature stable lithium-ion polymer battery. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, pp. 775–778. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00606-1](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00606-1)
48. Goren A., Costa C. M., Silva M. M., Lanceros-Mendez S. Influence of fluoropolymer binders on the electrochemical performance of C-LiFePO₄ based cathodes. *Solid State Ionics*, 2016, vol. 295, pp. 57–64. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.07.012>
49. Jarvis C. R., Macklin W. J., Macklin A. J., Mattingley N. J., Kronfli E. Use of grafted PVdF-based polymers in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 97, pp. 664–666. DOI: [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00696-6](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00696-6)
50. Zheng M., Fu X., Wang Y., Reeve J., Scudiero L., Zhong W.-H. Poly(vinylidene fluoride)-based blends as new binders for lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*, 2018, vol. 5, no. 16, pp. 2288–2294. DOI: <https://www.doi.org/10.1002/celec.201800553>
51. Wang Y., Zhang L., Qu Q., Zhang J., Zheng H. Tailoring the interplay between ternary composite binder and graphite anodes toward high-rate and long-life Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 191, pp. 70–80. DOI: <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.025>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Истомина Айгуль Салаватовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел. 8(343) 362-30-36, e-mail: istominaaigul@gmail.com

Бушкова Ольга Викторовна – доктор химических наук, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел.: 8(343) 362-30-36, e-mail: ovbushkova@rambler.ru

Библиографическое описание статьи

Истомина А. С., Бушкова О. В. Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов. Часть 1. Поливинилиденфторид, его производные и другие коммерциализованные материалы // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 3. С. 115–131. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-115-131>

For citation

Istomina A. S., Bushkova O. V. Polymer Binders for the Electrodes of Lithium Batteries. Part 1. Polyvinylidene Fluoride, its Derivatives and Other Commercialized Materials. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 115–131 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-115-131>

УДК 541.136

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СОЛЕЙ МЕДИ**

А. Г. Бережная[✉], В. В. Чернявина, И. О. Лепешкин

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет»
344006, Россия, Ростов-на-Дону, Б. Садовая, 105*

[✉] E-mail: berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Поступила в редакцию: 28.04.2020 / Принята: 12.05.2020 / Опубликовано: 30.09.2020

Исследованы энергетические свойства новых композитных электродных материалов, пригодных для электрохимических конденсаторов. Композитные электроды изготовлены на основе активированного угля Norit A и синтезированных малорастворимых солей меди: иодида меди (I) и гексацианоферратов (II) и (III) разного состава. Состав солей подтвержден методом элементного анализа, размер частиц определен по уравнению Шеррера из данных рентгенофазового анализа. Электрохимические характеристики электродов определены методами цикловольтамперометрии, заряд-разрядных гальваностатических кривых и импедансной спектроскопии. Установлено, что композитные материалы, содержащие 5–30 мас.% иодида меди и гексацианоферрата (II) меди, имеют меньшие по сравнению с чистым угольным электродом емкостные характеристики. Введение в электродный материал двойных гексацианоферратов (II) и (III) меди, калия приводит к повышению удельной емкости на 30 и 20 % по сравнению с угольным электродом соответственно.

Ключевые слова: электрохимический конденсатор, гексацианоферрат меди, калия, сульфат натрия, емкость, иодид меди (I).

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

Electrochemical Properties of the Composite Electrodes Containing Nanoparticles of Copper Salts

Alexandra G. Berezhnaya[✉], <https://orcid.org/0000-0002-9931-6333>, berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Valentina V. Chernyavina, <https://orcid.org/0000-0002-6111-0444>, vchernyavina@yandex.ru

Igor O. Lepeschkin, <https://orcid.org/0000-0002-5318-2739>, Lepeschkin.igor@mail.ru

*Southern Federal University
105 B. Sadovaya St., Rostov-on-Don 344006, Russia*

Received: 28 April 2020 / Accepted: 12 May 2020 / Published: 30 September 2020

The energetic properties of the new composite electrode materials suitable for electrochemical capacitors were investigated. Composite electrodes were made using Norit A activated carbon and synthesized sparingly soluble copper salts such as copper iodide(I) and hexacyanoferrates (II), etc. (III). The composition of the salts was confirmed by elemental analysis and the particle size was determined by the Scherrer equation using the data of X-ray phase analysis. The electrochemical characteristics of the electrodes were determined with the help of cyclic voltammetry, chargedischarge galvanostatic curves, and impedance spectroscopy. It was found that the composite materials containing 5–30 wt.% of copper iodide and copper hexacyanoferrate (II) had lower capacitive characteristics compared with the pure carbon electrode. The introduction of double hexacyanoferrates (II), copper (III) and potassium into the electrode material led to the increase in the specific capacitance by 30 and 20% respectively, compared with a carbon electrode.

Keywords: electrochemical capacitor, copper hexacyanoferrate, potassium, sodium sulfate, capacity, copper (I) iodide.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-132-145>

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений современной электрохимической энергетики является создание и усовершенствование перезаряжаемых электрохимических устройств с высокими мощностными и энергетическими характеристиками. С этой точки зрения наибольшего интереса заслуживают электрохимические конденсаторы, которые обычно используют для обеспечения импульсной или пиковой мощности в каком-либо устройстве, а также для кратковременного снабжения энергией.

Принцип действия электрохимических конденсаторов основан на зарядении двойного электрического слоя, а также протекании квазиобратимых фарадеевских реакций [1].

В последнее время все больше внимания уделяют композитным электродам, которые увеличивают емкостные характеристики и продлевают срок службы электрохимического устройства [2,3]. Комбинированные электроды часто состоят из активированного угля с высокоразвитой поверхностью и добавки, в качестве которой могут выступать оксиды и соли. Гексацианоферраты переходных металлов (ГЦФПМ) представляют собой важный класс стабильных координационных соединений [4–6]. Наночастицы ГЦФ цинка, кобальта, хрома, железа, никеля и меди привлекают внимание ученых из-за своеобразной химии твердого тела, структурных характеристик, а также химических, электрохимических, электрокаталитических и ионообменных свойств [7–11].

Гексацианоферраты проявляют как ионную проводимость, так и окислительно-восстановительные свойства, что делает их актуальными для использования в компонентных электродах [12–14]. Уникальными свойствами ГЦФПМ являются возможность формирования твердых пленок и простота манипулирования структурами [15]. Комбинация нескольких ГЦФПМ приводит к получению материалов, которые используются при изготовлении датчиков [16], химическом осаждении радиоактивного цезия

из отработанных растворов [17] и хранения водорода [18].

Большинство ГЦФПМ имеют цеолитную структуру, которая обеспечивает диффузию ионов внутрь и наружу для поддержания нейтральности заряда. Из-за этого наночастицы гексацианоферратов переходных металлов не подвергаются растворению при окислении или восстановлении, что делает их привлекательными для применения.

Цеолитная структура гексацианоферрата меди ГЦФМ позволяет различным ионам проникать в его решетку в отличие от ГЦФ железа. Диаметры каналов ГЦФЖ малы, и катион щелочного металла не может перемещаться по решетке. ГЦФМ представляет собой кубическую гранцентрированную структуру со сменными катионами (Cu^{2+} , K^+ , Na^+), слабо связанными с другими атомами и молекулами цеолитной воды. ГЦФМ обладает повышенной стабильностью в физиологических растворах по сравнению с модифицированными ГЦФЖ электродами, что приводит к появлению датчиков с более высокой стабильностью работы [19–21].

За счет рассмотренных выше свойств гексацианоферрат меди может оказаться перспективным компонентом электродных материалов для электрохимических конденсаторов.

В настоящей статье приведён сравнительный анализ нескольких видов комбинированных электродных материалов, содержащих в своем составе наночастицы гексацианоферратов (II), (III) меди и иодида меди (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез солей

В основу синтеза иодида меди положена реакция взаимодействия сульфата меди с иодидом калия в мольном соотношении 1 : 2. Гексацианоферрат (II) меди, а также гексацианоферрат (II) калия, меди и гексацианоферрат (III) калия и меди получены при стехиометрическом мольном соотноше-

нии растворов сульфата меди и комплексной соли. Равные объемы реагентов из бюреток медленно по каплям при постоянном интенсивном перемешивании добавляли в стакан с дистиллированной водой. Синтез проводили при комнатной температуре. Полученный осадок иодида меди или комплексной соли отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 4 часов.

Исследование состава солей

Исследование микроструктуры и элементного состава полученных солей выполнено на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (Tescan, Чехия) с системой энергодисперсионного микроанализа INGA ENERGY 450/XT (Silicon Drift, Чехия). Изображения получены с помощью детектора BSE. Определение элементного состава выполнено системой энергодисперсионного микроанализа INGA ENERGY 450 XT на уровне полуколичественного анализа. Исследования проводились при ускоряющем напряжении 20 kV; время набора – не менее 40 с.

Дифрактограммы полученных соединений регистрировали в интервале углов $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$ на дифрактометре «Дрон-7» (НПП «Буревестник», Россия) с использованием отфильтрованного $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.154056$ нм) при комнатной температуре. Расчет размера частиц D проводили для характерного отражения 111 по формуле Шеррера [22]:

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta},$$

где D – размер частицы, Å; $K = 0.9$ – константа Шеррера; $\lambda = 1.5406$ – длина волны, Å; $FWHM$ – ширина пика на полувысоте, град; θ – угол дифракции, град.

Изготовление электродов

Композитные электроды готовили из активированного угля (АУ) марки Norit А

(АУ Norit А) и синтезированных солей. Навески АУ, соли (массовая доля 5, 10, 20 и 30%) и поливинилиденфторида (массовая доля 5%) помещали в чистую емкость, по каплям добавляли N-метилпирролидон до достижения необходимой консистенции. Емкость плотно закрывали и помещали на 15 мин в ультразвуковую ванну.

В качестве подложки для электрода использовали никелевую фольгу размером (30×10) мм, которую предварительно зачищали наждачной бумагой и обезжиривали этиловым спиртом. На одну сторону фольги кисточкой наносили электродный материал так, чтобы он занимал площадь (10×10) мм. Образцы помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 60°C в течение одного часа. После охлаждения до комнатной температуры на образцы наносили второй слой электродного материала и снова сушили до постоянной массы. Для работы отбирали электроды с приблизительно одинаковой массой материала. Каждое измерение воспроизводили три раза. Погрешность при определении емкости составляет $\pm 5\%$.

Исследовали емкостные характеристики следующих электродных материалов:

- АУ Norit А;
- АУ Norit А и CuI ;
- АУ Norit А и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- АУ Norit А и $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- АУ Norit А и $\text{KCu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- АУ Norit А, $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и CuI ;
- АУ Norit А, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и CuI .

Электрохимические измерения

Электрохимические измерения проводены на потенциостате-гальваностате «Р-20Х» (ООО «Элинс», Россия) в трехэлектродной ячейке с вспомогательным электродом из стеклоуглерода и хлоридсеребряным электродом сравнения, относительно которого представлены потенциалы (E) в работе. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) сняты при скоростях развертки потенциала v от 2 до 100 мВ/с, гальваностатические кри-

вые зарегистрированы в интервале токов заряда/разряда от 0.1 до 10 А.

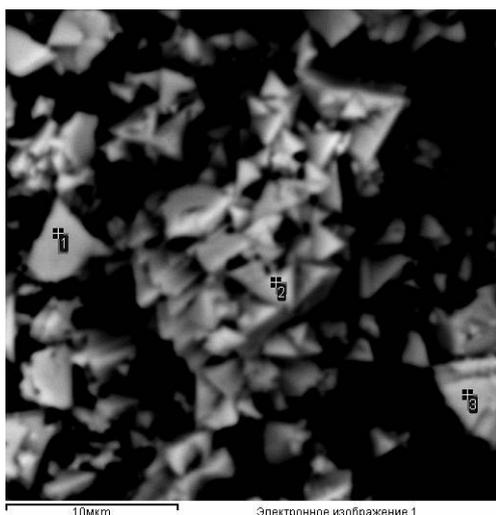
Импедансные измерения проводили на импедансметре «ZPack-2» (ООО «Элинс», Черноголовка, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В, интервал частот от 10 мГ до 500 кГ.

В качестве рабочего электролита использовали 1 М раствор сульфата натрия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные элементного анализа иодида меди (I), гексацианоферрита калия, меди (II) и гексацианоферрита меди представлены на рис. 1.

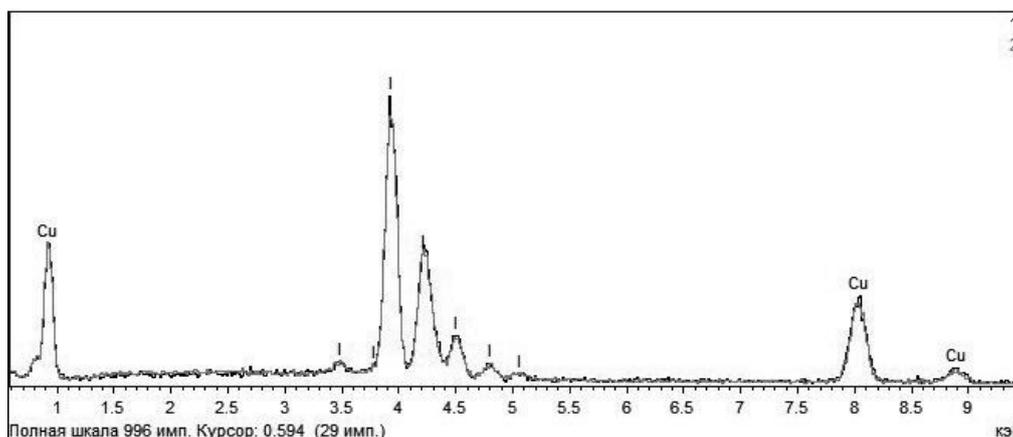
Синтезированные соли характеризуются фазовой и химической неоднородностью, о чем свидетельствуют разные оттенки полученных изображений. Фазы и участки, имеющие больший атомный вес, окрашены в более светлые тона. Определение элементного состава выполнено на уровне полуколичественного анализа без учета элементов С, N, O и H. Однако даже полуколичественный анализ позволяет идентифицировать мольное соотношение тяжелых элементов в полученных соединениях. Так, соотношения элементов в соединениях *a* (см. рис. 1) (Cu : I), *б* и *в* (K : Cu : Fe) составляют 1 : 1, (1.45 ± 0.15) : (1.19 ± 0.024) : 1 и 0.3 : 1.7 : 1 соответственно. Это позволяет с известной долей приближения идентифицировать дан-



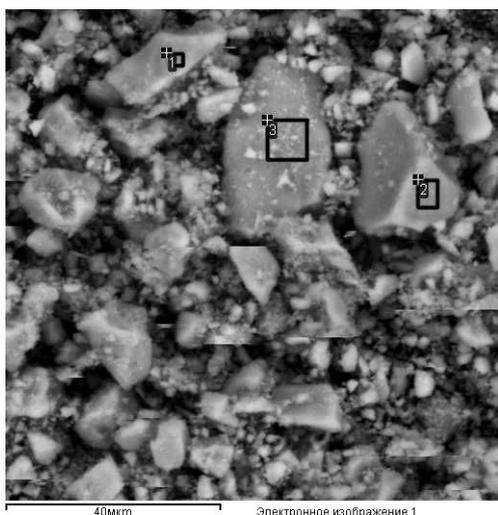
Состав в вес. %

	Cu	I	Итог
1	31.32	68.23	99.55
2	31.57	68.40	99.97
3	31.98	67.23	99.21
б	0.48	0.39	

Спектры EDX



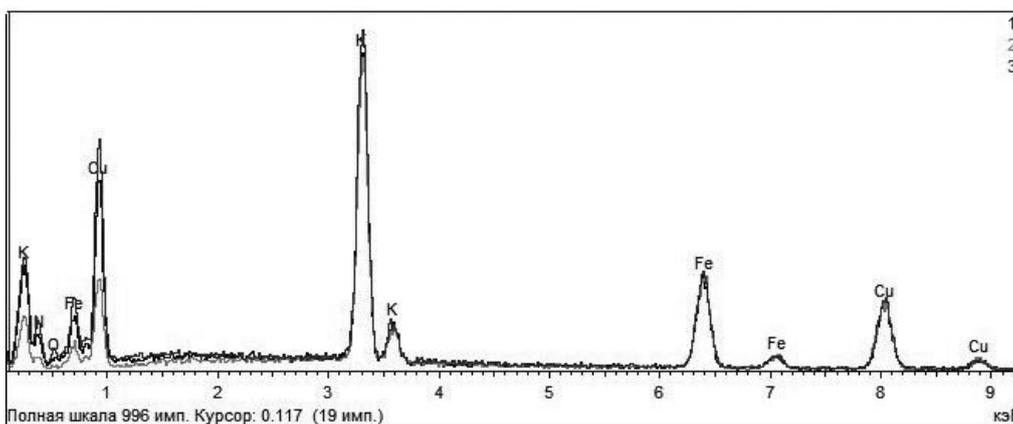
a/a



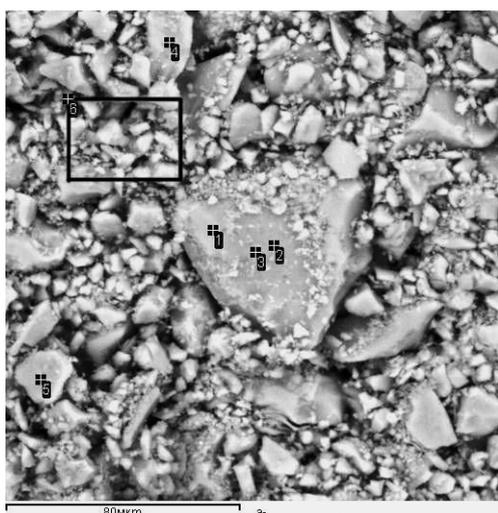
Состав в вес.%

	К	Fe	Сu	Итог
1	15.58	14.58	19.91	50.07
2	14.62	14.08	19.39	48.09
3	16.48	14.95	20.50	51.93
б	0.33	0.21	0.32	

Спектры EDX



б/б



Состав в вес.%

	S	К	Fe	Сu	Итог
1	0.18	3.87	16.64	31.92	52.61
2	0.26	3.85	16.33	31.63	52.07
3	0.36	4.18	16.97	32.05	53.56
4	0.27	4.38	19.05	35.16	58.86
6	0.32	3.79	15.92	31.16	51.19

в/с

Рис. 1. Электронное изображение порошков и спектров EDX иодида меди (а), гексацианоферрита калия, меди (б) и гексацианоферрита меди (в)

Fig.1. The electronic picture of the powders and EDX spectra of copper iodide (a), potassium hexacyanoferrite, copper (b) and copper hexacyanoferrite (c)

ные соли как CuI (а), $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (б) и $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (в).

Расчитанный по уравнению Шеррера размер частиц для полученных CuI, $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ и $Cu_2[Fe(CN)_6]$ составляет 400, 8.8 и 14 нм соответственно.

На рис. 2 представлены циклические вольтфарадные кривые угольного и композитных электродов с содержанием соли 20 мас.% при различных скоростях развертки.

В случае электродного материала, полученного на основе чистого активированного угля Norit А, прямоугольная форма кривых реализуется практически при всех скоростях развертки потенциала v . Введение в углеродный материал чистых солей CuI (см. рис. 2, б), $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (см. рис. 2, в), $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (см. рис. 2, г), а также их смесей, полученных соосаждением (см. рис. 2, д, е) и механическим смешением (см. рис. 2, ж), приводит к изменению вида вольтфарадных кривых. Так, при введении иодида меди в области потенциалов E от 0.24 до 0.38 В наблюдаются пики окисления и восстановления меди, более четко проявляющиеся при низких скоростях развертки потенциала и нивелирующиеся при больших скоростях. Удельная емкость заряда по сравнению с чистым АУ уменьшается, особенно при больших v (табл. 1).

При введении в электродный материал равной массы $Cu_2[Fe(CN)_6]$ и двойной соли $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ меняется положение пиков окисления/восстановления, поскольку они отвечают процессам, протекающим с участием железа. Пики реализуются в области более положительных потенциалов. При добавлении в материал гексацианоферрата (II) меди, как и иодида меди, удельная емкость по сопоставлению с чистым угольным электродом падает. Введение же двойной соли, характеризующейся меньшими размерами частиц по сравнению с CuI и $Cu_2[Fe(CN)_6]$, ведет к росту удельной емкости (см. табл. 1).

Одновременное введение в электродный материал CuI и $Cu_2[Fe(CN)_6]$, полученных соосаждением, также не приводит

к увеличению емкости. При использовании смеси CuI и $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ удельная емкость достаточно близка к значениям, наблюдаемым при введении чистой двойной соли. Пики в области потенциалов 0.24–0.38 В, наблюдаемые для иодида меди, в обоих случаях не проявляются. Однако, если в электродный материал ввести индивидуальные соли в соотношении 1 : 1 при суммарной массовой доле 20%, пики в указанной области потенциалов реализуются при $v \leq 25$ мВ/с (см. рис. 2, ж). Удельная емкость электродов при малых скоростях развертки потенциала остается близкой к значениям, которые наблюдались у материала с индивидуальным иодидом меди.

Следует отметить, что замена $K_4[Fe(CN)_6]$ на $K_3[Fe(CN)_6]$ при синтезе двойной соли приводит к небольшому уменьшению емкостных характеристик электрода, которая остается выше емкости чистого угольного электрода (см. табл. 1).

Таким образом, введение только синтезированных двойных солей гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) меди и калия в электродный материал приводит к росту емкостных характеристик по сравнению с чистым АУ Norit А. Увеличение емкости данных композитных электродов может быть обусловлено интеркаляцией/деинтеркаляцией катионов калия при заряде и разряде [23]. Размеры наночастиц указанных солей приблизительно одинаковы и составляют 8.8 и 9 нм.

Рассмотрим влияние содержания солей в электродном материале на емкостные характеристики. На рис. 3 представлена зависимость удельной емкости композитных электродов с разным содержанием иодида меди и гексацианоферрата (II) калия, меди при разной скорости развертки потенциала. В большинстве случаев электроды с меньшим содержанием иодида меди имеют лучшие емкостные характеристики и близки к параметрам чистого угольного электрода. Следовательно, достаточно крупные частицы соли снижают удельную поверхность и, соответственно, емкость электрода. Умень-

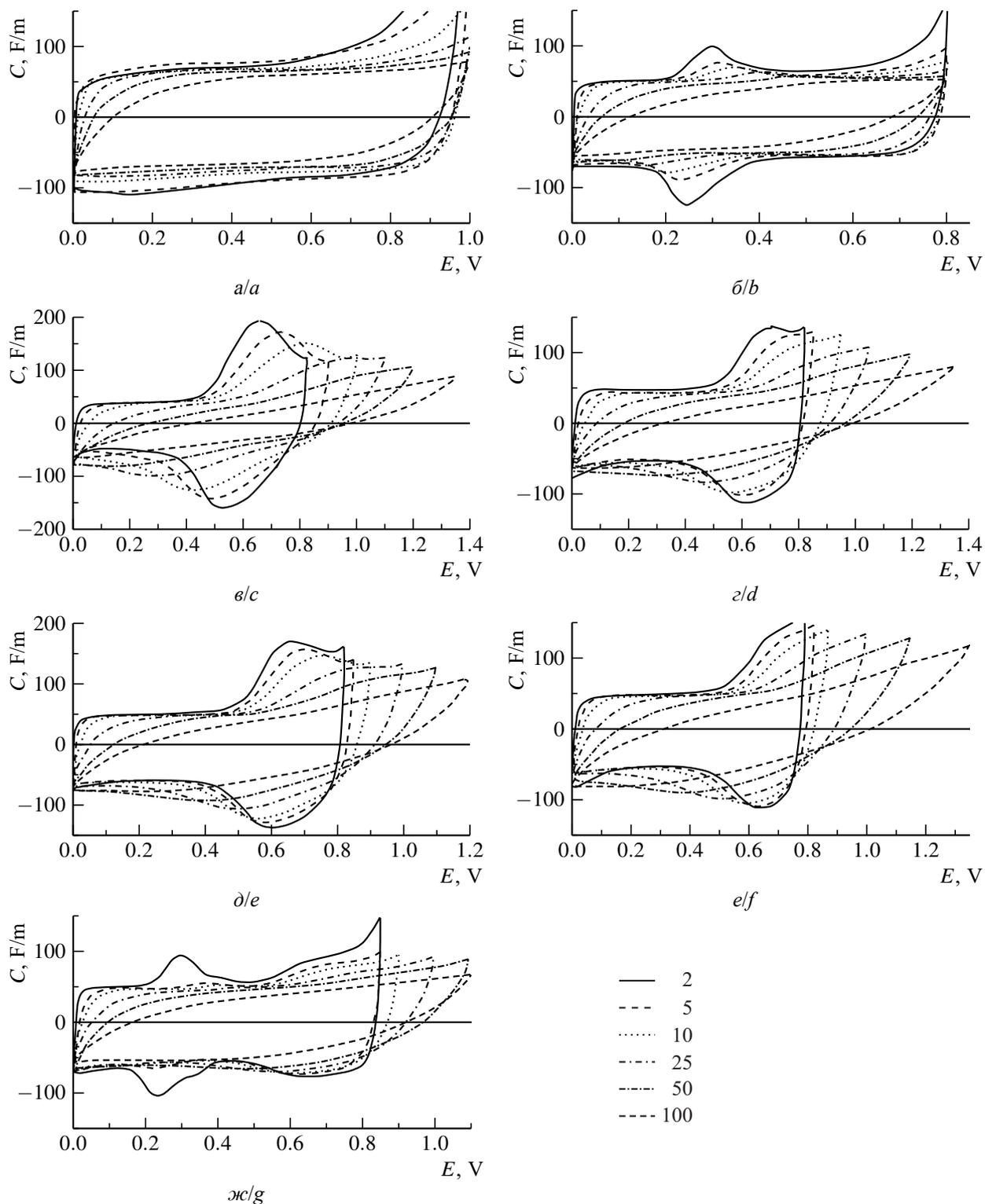


Рис. 2. Циклические вольт-фарадные кривые угольного (а) и композитных электродов (б-е) в зависимости от скорости сканирования потенциала (мВ/с) и природы добавки: б – CuI; в – $K_2Cu[Fe(CN)_6]$; г – $Cu_2[Fe(CN)_6]$; д – $K_2Cu[Fe(CN)_6] + CuI$; е – $Cu_2[Fe(CN)_6] + CuI$; ж – $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (10%) + CuI(10%)

Fig. 2. Cyclic volt-farad curves of carbon (a) and composite electrodes (b-f) depending on the scan speed of the potential (mV/s) and on the additive type: b – CuI; c – $K_2Cu[Fe(CN)_6]$; d – $Cu_2[Fe(CN)_6]$; e – $K_2Cu[Fe(CN)_6] + CuI$; f – $Cu_2[Fe(CN)_6] + CuI$; g – $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (10%) + CuI(10%)

Таблица 1 / Table 1

Зависимость удельной ёмкости композитных электродов от скорости сканирования потенциала
Dependence of the specific capacitance of composite electrodes on the scan speed of the potential

Состав электрода	Значение удельной зарядной ёмкости $C_{уд}$, Ф/г					
	Скорость сканирования потенциала v , мВ/с					
	2	5	10	25	50	100
АУ Norit А	80	77	74	73	65	62
АУ Norit А и CuI	66	67	60	57	51	40
АУ Norit А и $K_2Cu[Fe(CN)_6]$	116	107	101	101	92	62
АУ Norit А и $Cu_2[Fe(CN)_6]$	74	66	68	61	63	44
АУ Norit А и CuI с $K_2Cu[Fe(CN)_6]$	94	101	96	90	78	62
АУ Norit А и CuI с $Cu_2[Fe(CN)_6]$	70	70	72	72	67	57
АУ Norit А и CuI с $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (1 : 1)	73	61	59	59	59	48
АУ Norit А и $KCu[Fe(CN)_6]$	100	94	89	86	82	67

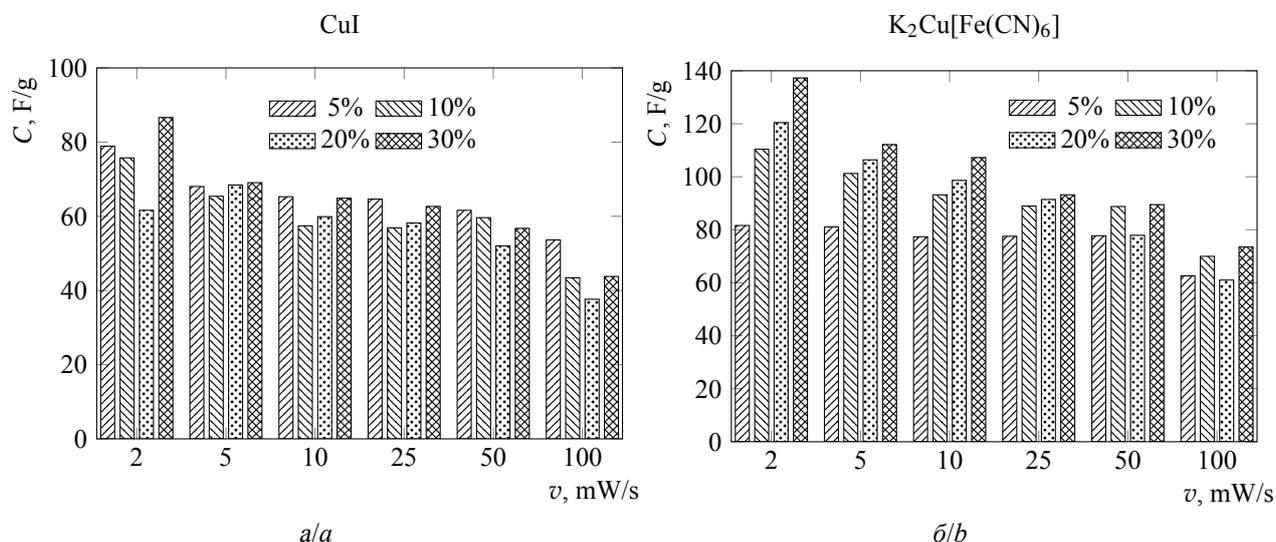


Рис. 3. Зависимость разрядной удельной ёмкости от массовой доли соли CuI (а) и соли $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (б) в электродном материале и скорости сканирования потенциала

Fig. 3. Dependence of the discharge specific capacity on the mass content of salt CuI (a) and $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (b) in the electrode material and the scan speed of the potential

шение ёмкости за счет снижения площади поверхности не компенсируется вкладом псевдоёмкости.

В случае материалов с двойной солью лучшие ёмкостные характеристики реали-

зуются у электродов с наибольшим содержанием гексацианоферрата (II) калия, меди независимо от скорости развертки потенциала. Следует отметить также большее снижение ёмкости электродов при росте скоро-

сти сканирования потенциала и содержания соли в материале по сравнению с чистым угольным электродом (см. табл. 1, рис. 3). Так, при $v = 100$ мВ/с удельная емкость угольного электрода снижается на 25 % по сравнению со значением при $v = 2$ мВ/с, в случае же композитных электродов при содержании соли 10 и 30 мас.% снижение составляет 37 и 46 % соответственно.

На рис. 4 представлены типичные заряд-разрядные кривые угольного и композитных электродов в зависимости от природы соли и ее содержания в материале.

На гальваностатических кривых композитных электродов в большей или меньшей степени в зависимости от силы тока заряда/разряда прослеживается протекание окислительно-восстановительных процессов. Их наличие ведет к увеличению энергетических характеристик электродного материала с $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ при росте удельного тока по сравнению с угольным (табл. 2).

Удельные емкости, полученные из заряд-разрядных кривых, находятся в хорошем соответствии с данными ЦВА (см. рис. 1, табл. 2). Хорошими электрохимическими характеристиками обладают композитные электроды, содержащие двойные соли.

На рис. 5 представлены спектры импеданса угольного и композитных электродов. В высокочастотной области только у угольного и электрода с добавкой $Cu_2[Fe(CN)_6]$ наблюдаются явно выраженные полуокружности. В работе [24] их приписывают сопротивлению псевдопереноса и связывают с пористой структурой электрода. В случае других композитных электродов полуокружности не реализуются. Отличие в диаграммах можно связать и с разным распределением пор по радиусам. В области средних частот на диаграммах наблюдаются прямые с наклоном 45° , которые связаны с мультипористым характером электродных материалов [25]. В области низких частот реализуются линии, близкие к вертикальным, и емкост-

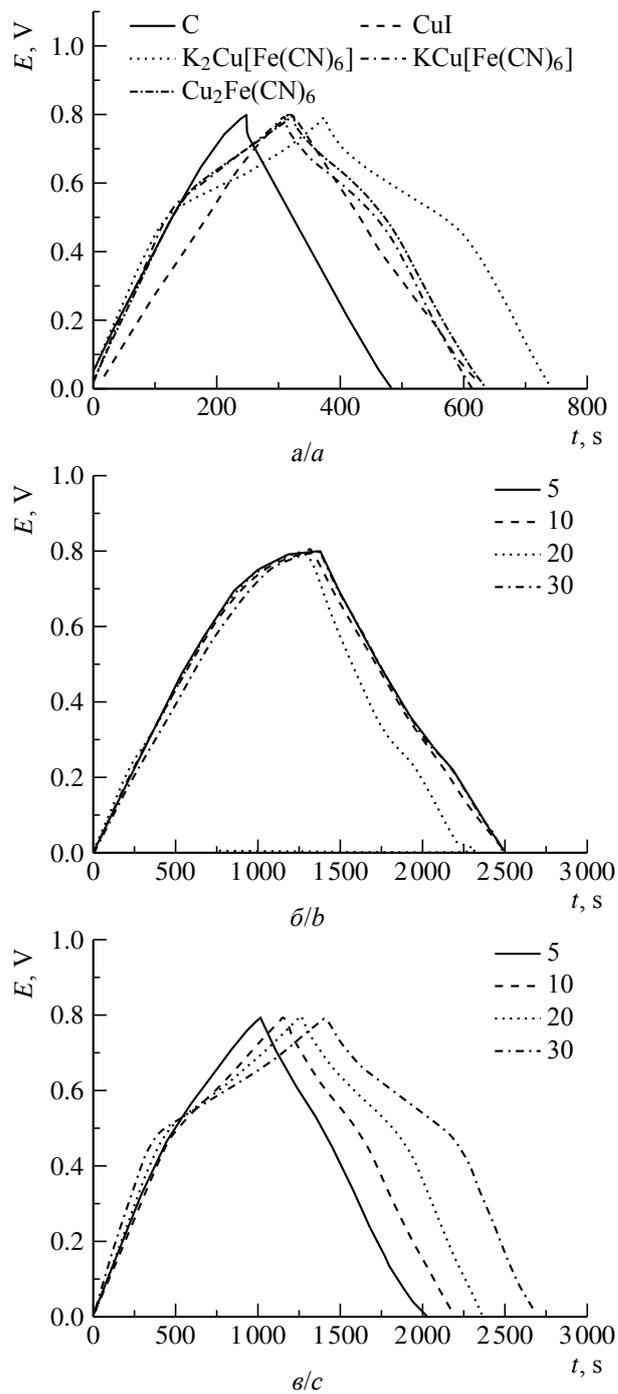


Рис. 4. Заряд-разрядные кривые угольного и композитных электродов в зависимости от природы соли (а) при токе заряда 1 мА и массовой доле соли 20% и от содержания соли CuI (б) и $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (в) электродном материале при токе 0.3 мА

Fig. 4. Charge-discharge curves of the carbon and the composite electrodes depending on the type of the salt (a) at the charge current of 1 mA and the mass content of salt of 20% and on the salt content of CuI (b) and $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (c) in the electrode material at the current of 0.3 mA

Таблица 2 / Table 2

Изменение удельной емкости разряда угольного и композитных электродов (20 мас. %) в зависимости от удельного тока заряда-разряда

The change in the specific discharge capacity of the coal and composite electrodes (20 wt.%) depending on the specific charge-discharge current

Состав электрода	Удельная емкость разряда C , Ф/г для тока I , А/г					
	0.02	0.2	0.4	1.0	1.4	2.0
АУ Norit А	–	103	100	87	82	80
АУ Norit А и CuI	70	63	60	68	55	55
АУ Norit А и $Cu_2[Fe(CN)_6]$	80	72	68	59	56	53
АУ Norit А и $K_2Cu[Fe(CN)_6]$	106	112	100	101	94	89
АУ Norit А и $KCu[Fe(CN)_6]$	100	90	86	80	76	72

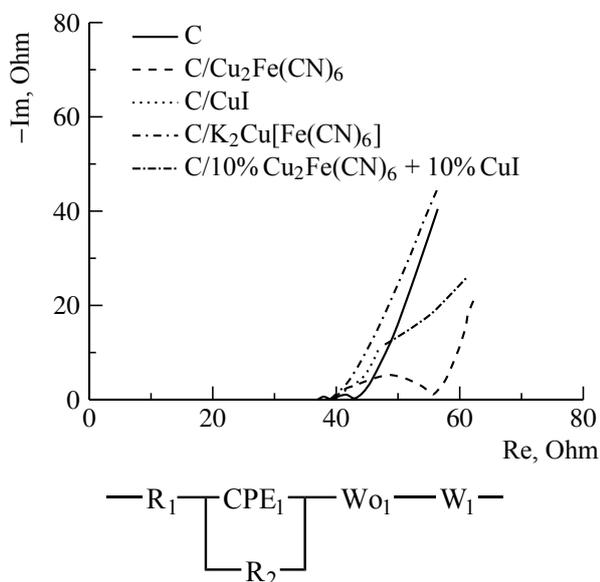


Рис. 5. Спектры импеданса угольного и композитных электродов

Fig. 5. Impedance spectra of carbon and composite electrodes

ное поведение электродов определяется насыщением заряда.

Полученные зависимости удовлетворительно описываются эквивалентной схемой, представленной на рис. 5. В нее входят сопротивление переноса заряда, элемент постоянной фазы и элементы электролита, сопротивление Варбурга – импедансы полубесконечной диффузии к электроду (W_1) и диффузии конечной длины с отражающей границей (W_{o1}) [26]. Расчетные значения R_1 и R_2 представлены в табл. 3.

Расчетные характеристики композитного материала, содержащего двойную соль и имеющего большие значения емкости, близки к параметрам чистого угольного электрода. При этом на годографе данного материала отсутствует полукруг в высоко частотной области (см. рис. 5).

Таблица 3 / Table 3

Расчетные значения R_1 и R_2 в зависимости от состава электродного материала

The estimated values of R_1 and R_2 depending on the composition of the electrode material

Параметр	Значение параметра для материала				
	Norit A	Norit A + CuI	Norit A + $Cu_2[Fe(CN)_6]$	Norit A + $K_2CuFe(CN)_6]$	Norit A + CuI + $K_2CuFe(CN)_6]$
R_1 , Ом	39.25	37.12	39.22	36.05	36.90
R_2 , Ом	3.96	1.92	16.56	3.04	1.98

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, емкостные характеристики композитных электродов существенно зависят от размера частиц использованных компонентов. Введение крупных (400 нм) частиц иодида меди, несмотря на наличие псевдоемкости, ведет к уменьшению удельных характеристик электрода. Введение в активированный уголь Norit А двойных солей $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ или

$KCu[Fe(CN)_6]$, имеющих размер 8.8 и 9 нм, приводит к повышению удельной емкости материала при высоких скоростях сканирования потенциала или токах заряда/разряда. Наличие в композите $Cu_2[Fe(CN)_6]$ с близким к двойным солям размером частиц (14 нм) не ведет к повышению емкости, что свидетельствует о вкладе интеркаляции/деинтеркаляции щелочного металла при заряде и разряде электрода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны кандидату геолого-минералогических наук Попову Юрию Витальевичу – руководителю центра коллективного пользования «Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» Института наук о Земле Южного федерального университета за проведение рентгенофазовых измерений и определение элементного анализа полученных солей.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the candidate of geological and mineralogical sciences Yuri V. Popov – Head of the Core Facilities Center “Center for Research on Mineral Resources and State Environment” Institute of Earth Sciences Southern Federal University for conducting Xray phase measurements and determination of elemental analysis of the obtained salts.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsukov I. V., Johnson C., Doninger E., Barsukov V. Z. New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry). New York: Springer, 2006. 297 p.
2. Frackowiak E., Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 937–950. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
3. Burke A., Miller M. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 514–522. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.092>
4. Yamada M., Arai M., Kurihara M., Sakamoto M., Miyake M. Synthesis and Isolation of Cobalt Hexacyanoferrate/Chromate Metal Coordination Nanopolymers Stabilized by Alkylamino Ligand with Metal Elemental Control // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126, iss. 31. P. 9482–9483. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0476866>
5. Cai C. X., Xue K. H., Xu S. M. Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation // J. Electroanal. Chem. 2000. Vol. 486, № 2. P. 111–118. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00114-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00114-5)
6. Vaucher S., Fielden J., Li M., Dujardin E., Mann S. Molecule-based magnetic nanoparticles: synthesis of cobalt hexacyanoferrates, cobalt pentacyanotrisulfate, and chromium hexacyanochromate coordination polymers in water-in-oil microemulsion // Nano Letters. 2002. Vol. 2, iss. 3. P. 225–229. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0156538>
7. Chen S. M. Characterization and electrocatalytic properties of cobalt hexacyanoferrate films // Electrochim. Acta. 1998. Vol. 43, iss. 21–22. P. 3359–3369. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00074-7)
8. Chen S. M., Lu M. F., Lin K. C. Preparation and characterization of ruthenium oxide/hexacyanoferrate and ruthenium hexacyanoferrate mixed films and their electrocatalytic properties // J. Electroanal. Chem. 2005. Vol. 579, iss. 1. P. 163–174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.02.006>
9. Sinha S., Humphery B. D., Bocarsly A. B. Reaction of Nickel Electrode Surfaces with Metal-Cyanide Anionic Complexes: The Formation of Precipitated Surfaces // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, iss. 2. P. 203–212. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00170a018>
10. Yang Y., Yan Y., Chen X., Zhai W., Xu Y., Liu Y. Investigation of a Polyaniline-Coated Copper Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode as a Sulfite Sensor // Electroanalysis. 2014. Vol. 5, iss. 4. P. 344–353. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0199-9>
11. Siperko L. M., Kuwana T. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metal Hexacyanometalate

- Films // *J. Electrochem. Soc.* 1983. Vol. 130, iss. 2. P. 396–402. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2119718>
12. *Neff V. D.* Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue // *J. Electrochem. Soc.* 1978. Vol. 125. P. 886–887. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2131575>
13. *Eftekhari A.* Deposition of stable electroactive films of polynuclear cyanides on to silicon surface // *J. Electroanal. Chem.* 2003. Vol. 558. P. 75–82. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00381-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00381-4)
14. *Karyakin A. A., Gitelmacher O. V., Karyakina E. E.* Prussian Blue based first generation biosensor. A sensitive amperometric electrode for glucose // *Anal. Chem.* 1995. Vol. 67, iss. 14. P. 2419–2423. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00110a016>
15. *Beheir S. G., Benyamin K., Mekhailf M.* Chemical precipitation of cesium from waste solutions with iron (II) hexacyanocobaltate (III) and triphenylcyanoborate // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1998. Vol. 232. P. 147–150. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02383731>
16. *Kaye S. S., Long J. R.* Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, iss. 18. P. 6506–6507. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja051168t>
17. *Shankaran D. S., Narayanan S. S.* A comparative study of the electrocatalytic activities of some metal hexacyanoferrates for the oxidation of hydrazine // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. Vol. 364. P. 686–689. DOI: <https://doi.org/10.1007/s002160051414>
18. *Kingo Itaya, Isamu Uchida, Vernon D. Neff* Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides prussian blue and its analogs // *Acc. Chem. Res.* 1986. Vol. 19. P. 162–168. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar00126a001>
19. *Garjonyte R., Malinauskas A.* Electrocatalytic reactions of hydrogen peroxide at carbon paste electrodes, modified by some metal hexacyanoferrates // *Sens. Actuators B.* 1998. Vol. 46, iss. 3. P. 236–241. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00123-3)
20. *Garjonyte R., Malinauskas A.* Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates // *Sens. Actuators B.* 1999. Vol. 56. P. 93–97. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00161-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00161-6)
21. *Nielsen P., Dresow B., Heinrich H. C.* In vitro Study of ^{137}Cs Sorption by Hex-acyanoferrates (II) // *Z. Naturforsch. B.* 1987. Vol. 42. P. 1451–1460. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1987-1114>
22. *Pabst W., Gregorová E.* Characterization of Particles and Particle Systems. Prague : Institute of Chemical Technology, 2007. 122 p. URL: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20English%20version_.pdf (дата обращения: 24.03.2020).
23. *Kim H., Hong J., Park K. Y., Kim H., Kim S. W., Kang K.* Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries // *Chemical Reviews.* 2014. Vol. 114, iss. 23. P. 11788–11827. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr500232y>
24. *Andrieu X., Crépy G., Josset L.* High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications // *Proceedings of the Third International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices.* Deerfield Beach (FL), Florida Educational Seminars Inc., December 1993. P. 1469–1476.
25. *Conway B. E.* Transition from “Supercapacitor” to “Battery” behavior in electrochemical Energy Storage // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138. P. 1539–1548.
26. EIS Spectrum Analyser. On-line Help. URL: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/parameters.html> (дата обращения: 24.03.2020).

REFERENCES

1. Barsukov I. V., Johnson C., Doninger E., Barsukov V. Z. *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry)*. New York, Springer, 2006. 297 p.
2. Frackowiak E., Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 2001, vol. 39, pp. 937–950. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
3. Burke A., Miller M. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 514–522. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.092>
4. Yamada M., Arai M., Kurihara M., Sakamoto M., Miyake M. Synthesis and Isolation of Cobalt Hexacyanoferrate/Chromate Metal Coordination Nanopolymers Stabilized by Alkylamino Ligand with Metal Elemental Control. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, iss. 31, pp. 9482–9483. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0476866>
5. Cai C. X., Xue K. H., Xu S. M. Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 486, no. 2, pp. 111–118. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00114-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00114-5)
6. Vaucher S., Fielden J., Li M., Dujardin E., Mann S. Molecule-based magnetic

- nanoparticles: synthesis of cobalt hexacyanoferrates, cobalt pentacyanotrioxylferrate, and chromium hexacyanochromate coordination polymers in water-in-oil microemulsion. *Nano Letters*, 2002, vol. 2, iss. 3, pp. 225–229. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0156538>
7. Chen S. M. Characterization and electrocatalytic properties of cobalt hexacyanoferrate films. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, iss. 21–22, pp. 3359–3369. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00074-7)
8. Chen S. M., Lu M. F., Lin K. C. Preparation and characterization of ruthenium oxide/hexacyanoferrate and ruthenium hexacyanoferrate mixed films and their electrocatalytic properties. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 579, iss. 1, pp. 163–174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.02.006>
9. Sinha S., Humphery B. D., Bocarsly A. B. Reaction of Nickel Electrode Surfaces with Metal-Cyanide Anionic Complexes: The Formation of Precipitated Surfaces. *Inorg. Chem.*, 1984, vol. 23, iss. 2, pp. 203–212. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00170a018>
10. Yang Y., Yan Y., Chen X., Zhai W., Xu Y., Liu Y. Investigation of a Polyaniline-Coated Copper Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode as a Sulfite Sensor. *Electrocatalysis*, 2014, vol. 5, iss. 4, pp. 344–353. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0199-9>
11. Siperko L. M., Kuwana T. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metal Hexacyanometalate Films. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 130, iss. 2, pp. 396–402. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2119718>
12. Neff V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, vol. 125, pp. 886–887. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2131575>
13. Eftekhari A. Deposition of stable electroactive films of polynuclear cyanides on to silicon surface. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 558, pp. 75–82. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00381-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00381-4)
14. Karyakin A. A., Gitelmacher O. V., Karyakina E. E. Prussian Blue based first generation biosensor. A sensitive amperometric electrode for glucose. *Anal. Chem.*, 1995, vol. 67, iss. 14, pp. 2419–2423. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00110a016>
15. Beheir S. G., Benyamin K., Mekhailf M. Chemical precipitation of cesium from waste solutions with iron (II) hexacyanocobaltate (III) and triphenylcyanoborate. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, vol. 232, pp. 147–150. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02383731>
16. Kaye S. S., Long J. R. Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, iss. 18, pp. 6506–6507. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja051168t>
17. Shankaran D. S., Narayanan S. S. A comparative study of the electrocatalytic activities of some metal hexacyanoferrates for the oxidation of hydrazine. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, vol. 364, pp. 686–689. DOI: <https://doi.org/10.1007/s002160051414>
18. Kingo Itaya, Isamu Uchida, Vernon D. Neff Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides prussian blue and its analogs. *Acc. Chem. Res.*, 1986, vol. 19, pp. 162–168. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar00126a001>
19. Garjonyte R., Malinauskas A. Electrocatalytic reactions of hydrogen peroxide at carbon paste electrodes, modified by some metal hexacyanoferrates. *Sens. Actuators B*, 1998, vol. 46, iss. 3, pp. 236–241. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00123-3)
20. Garjonyte R., Malinauskas A. Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates. *Sens. Actuators B*, 1999, vol. 56, pp. 93–97. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00161-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00161-6)
21. Nielsen P., Dresow B., Heinrich H. C. *In vitro* Study of ^{137}Cs Sorption by Hexacyanoferrates (II). *Z. Naturforsch. B*, 1987, vol. 42, pp. 1451–1460. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1987-1114>
22. Pabst W., Gregorová E. *Characterization of Particles and Particle Systems*. Prague, Institute of Chemical Technology, 2007. 122 p. Available at: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20_English%20version_.pdf (accessed 24 March 2020).
23. Kim H., Hong J., Park K. Y., Kim H., Kim S. W., Kang K. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, iss. 23, pp. 11788–11827. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr500232y>
24. Andrieu X., Crépy G., Josset L. High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications. In: *Proceedings of the Third International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach (FL), Florida Educational Seminars Inc., December 1993, pp. 1469–1476.
25. Conway B. E. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” behavior in electrochemical Energy Storage. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, pp. 1539–1548.
26. *EIS Spectrum Analyser*. On-line Help. Available at: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/parameters.html> (accessed 24 March 2020).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бережная Александра Григорьевна – доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный государственный университет». Служебный тел.: +7 (863) 21-840-00, доб. 11486, e-mail: berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Чернявина Валентина Владимировна – кандидат химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный федеральный университет». Служебный тел.: +7 (863) 21-840-00, доб. 11486, e-mail: vchernyavina@yandex.ru

Лепешкин Игорь Олегович – аспирант, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный федеральный университет», e-mail: lepeschkin.igor@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Бережная А. Г., Чернявина В. В., Лепешкин И. О. Электрохимические свойства композитных электродов, содержащих наночастицы солей меди // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 3. С. 132–145. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-132-145>

For citation

Berezhnaya A. G., Chernyavina V. V., Lepeschkin I. O. Electrochemical Properties of the Composite Electrodes Containing Nanoparticles of Copper Salts. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp.132–145 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-132-145>

УДК 621.355

**УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ЗАРЯДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА.
4. ИМПУЛЬСНЫЙ ЗАРЯД АСИММЕТРИЧНЫМ ТОКОМ, ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ И РЕСУРС**

Ю. Б. Каменев, Н. И. Чунц

*Закрытое акционерное общество «Электротяга»
198095, Россия, Санкт-Петербург, Калинина 50а*

✉ E-mail: kamenev.y.b@mail.ru

Поступила в редакцию: 12.03.2020 / Принята: 03.07.2020 / Опубликовано: 30.09.2020

Данная работа завершает серию статей, посвященных проблеме ускоренного процесса заряда свинцово-кислотного аккумулятора. В настоящей статье исследовалась возможность повышения эффективности заряда за счет применения асимметричного тока на второй ступени. Кроме того, исследовалось влияние использования ускоренных режимов заряда на ресурс, допустимое число подряд проведенных циклов и газовыделение.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, ускоренный заряд.

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

Accelerated Model of Charging of Lead-Acid Batteries.

4. Pulse Charge with Asymmetrical Current, Gas Evolving and Service Life

Yury B. Kamenev, <https://orcid.org/000-0001-6990-0005>, Kamenev.y.b@mail.ru
Nataliya I. Chunts, <https://orcid.org/000-0002-3497-4992>, chunts50@mail.ru

*Joint Stock Company «ELECTROTYAGA»
50a Kalinina St., 198055 Saint Petersburg, Russia*

Received: 12 March 2020 / Accepted: 03 July 2020 / Published: 30 September 2020

This paper is the conclusion to the series of the articles devoted to the problem of accelerated charging of a lead-acid battery. In this paper we investigated the possibility of increasing the charge efficiency by applying the asymmetric current at the second stage. In addition, the effect of using admissible charging rates on the resource, the admissible number of consecutive cycles, and gas release were studied.

Keywords: lead acid battery, boost charge.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-146-156>

Окончание (начало см.: 2012. Т. 12, № 2. С. 64–71; 2013. Т. 13, № 2. С. 70–76; С. 77–82).

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных недостатков свинцово-кислотного аккумулятора (СКА) является длительность его заряда, составляющая в среднем 12–15 ч. Такая продолжительность заряда определяется в основном низкой эффективностью использования тока при заряде от 80 до 100%-ной степени заряженности [1–3]. Эффективность заряда

в указанном диапазоне степеней заряженности составляет 5–10%. Было показано [1–3], что до 80%-ной степени заряженности СКА может быть заряжен достаточно быстро, примерно за 0.5–1.5 ч. Японские исследователи зарядили СКА до 80%-ной степени заряженности за 10–15 мин [3]. Таким образом, задача реализации ускоренного заряда может быть решена за счёт повышения эффективности заряда СКА на последнем этапе, например, за счёт применения импульсных зарядных токов [1–3].

В работах [4–7] был предложен режим ускоренного заряда свинцово-кислотных аккумуляторов, включающий этап гальваностатического ступенчатого заряда до 80%-ной степени заряженности и последующий заряд импульсным током до 100%-ной степени заряженности. В этих работах было исследовано влияние режима гальваностатического заряда на циклируемость СКА и показано, что применение больших токов на первой ступени заряда способствует повышению ресурса положительной активной массы (ПАМ) и снижению ресурса отрицательной активной массы (ОАМ), что находится в соответствии с результатами работ Д. Павлова [6, 8, 9]. Была подтверждена возможность заряда СКА до 80%-ной степени заряженности за 0.5 ч при небольшом снижении ресурса аккумуляторов. Максимальный ресурс аккумуляторов был получен при длительности заряда на первом этапе равной 1.5 ч.

В работе [10] были изучены различные режимы одноступенчатого и двухступенчатого гальваностатического зарядов и дана оценка влияния этих режимов на коэффициент эффективности заряда и разогрев аккумулятора. Полученные данные позволили сделать обоснованный выбор параметров первого гальваностатического этапа ускоренного заряда.

В работе [5] был исследован процесс импульсного заряда аккумуляторов, предварительно заряженных в гальваностатическом режиме до 80%-ной степени заряженности. При этом использовался импульсный $0.8C_{НОМ}$ заряд, представляющий собой чередование зарядных импульсов и пауз. Было изучено влияние на эффективность заряда и разогрев аккумуляторов основных параметров импульсного заряда, таких как амплитуда, длительность зарядных импульсов, длительность паузы, общая продолжительность импульсного заряда.

В настоящей работе исследовано влияние параметров разрядного импульса (амплитуда, длительность) на эффективность импульсного заряда асимметричным током,

включающего последовательное протекание зарядного импульса, паузы и разрядного импульса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор параметров импульсного заряда с применением асимметричного тока

При испытаниях использовали макеты наливных свинцовых аккумуляторов с номинальной ёмкостью 4.5–4.7 А·ч. В аккумуляторах применялась кислота плотностью 1.28 г/см³. Макеты состояли из одного положительного и двух отрицательных электродов. Зарядно-разрядные операции, за исключением импульсного заряда, проводили с использованием зарядно-разрядного комплекса УЗРИ 5А-18В (Россия), а импульсный заряд – с использованием потенциостата ELINS P-150I (ООО «Эллипс», Россия).

Алгоритм испытаний асимметричным импульсным током включал следующие этапы:

- 1) 2-ступенчатый гальваностатический заряд до 80%-ной степени заряженности; ток 1-й ступени – $0.8C_{НОМ}$ до переходного напряжения 2.47 В; ток 2-й ступени – $0.5C_{НОМ}$ до 80%-ной степени заряженности;
- 2) импульсный заряд с параметрами: ток импульсного заряда ($I_{ЗИ}$) – $0.75C_{НОМ}$; длительность импульсного заряда ($t_{ЗИ}$) – 200 мс; длительность паузы ($t_{ПАУЗ}$) – 40 и 50 мс (при нулевой длительности разрядного импульса); ток разрядного импульса ($I_{РИ}$) – 0.75, 0.90, 1.05, 1.25 $C_{НОМ}$; длительность разрядного импульса ($t_{РИ}$) – 0, 5, 10, 25 мс; общая длительность импульсного заряда ($t_{ИМП}$) – 10, 20, 30 мин;
- 3) контрольный разряд проводили током $0.1C_{НОМ}$ до конечного напряжения 1.8 В.

На рис. 1 показано изменение напряжения в процессе импульсного заряда. Импульсный заряд состоял из чередования зарядного импульса с амплитудой $0.75C_{НОМ}$ длительностью 200 мс, паузы длительно-

стью 40 мс, разрядного импульса с амплитудой $1.05C_{НОМ}$ длительностью 10 мс.

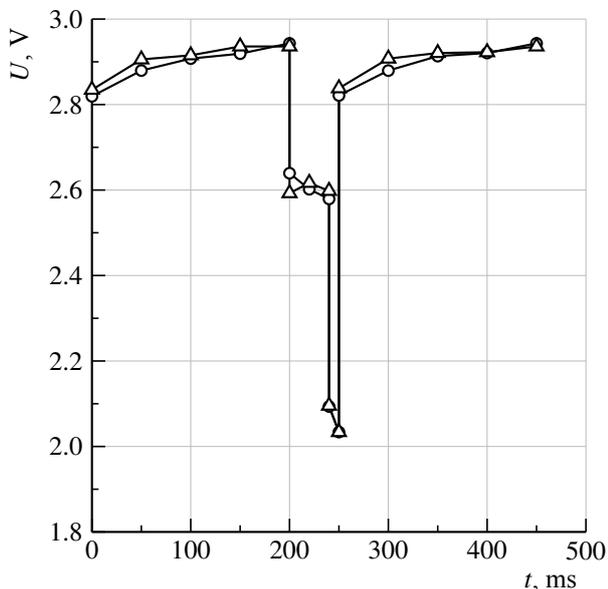


Рис. 1. Изменение напряжения в процессе импульсного заряда. Режим заряда: $I_{ЗИ} = 0.75C_{НОМ}$, $t_{ЗИ} = 200$ мс, $t_{ПАУЗ} = 40$ мс, $I_{РИ} = 1.05C_{НОМ}$, $t_{РИ} = 10$ мс. Длительность импульсного разряда, предшествующая измерению, 9 (○) и 10 мин (△)

Fig. 1. Voltage change during the pulse charge. Charge mode: $I_{cp} = 0.75C_{Rated}$, $t_{cp} = 200$ ms, $t_{pause} = 40$ ms, $I_{dp} = 1.05C_{Rated}$, $t_{dp} = 10$ ms. The duration of the pulse discharge preceding the measurement is 9 (○) and 10 minutes (△)

В процессе заряда свинцового аккумулятора имеет место увеличение концентрации кислоты. Рост плотности кислоты связан с медленной скоростью её диффузии из глубины активной массы в объём электролита, что приводит к торможению процесса заряда как положительной (ПAM), так и отрицательной (ОAM) активных масс. Во время паузы происходит снижение плотности кислоты в реакционной зоне за счёт протекания диффузионных процессов. В первом приближении можно оценить изменение плотности электролита в течение паузы по значению НРЦ, измеренному в начале и в конце паузы, в соответствии с уравнением (1) [11]:

$$d = \text{НРЦ} - 0.84, \quad (1)$$

где d – плотность электролита, г/см³, НРЦ – напряжение разомкнутой цепи, В.

Из рис. 1 следует, что в момент перехода из заряда на паузу, когда ток равен нулю, напряжение равно 2.60 В, что в соответствии с уравнением (1) отвечает плотности кислоты, равной 1.76 г/см³. За время паузы (40 мс) напряжение снижается до 2.58 В, что отвечает плотности кислоты примерно 1.74 г/см³. Скорость снижения плотности кислоты за время паузы (40 мс) составляет $5 \cdot 10^{-4}$ г/см³·мс. Следует понимать, что указанные плотности кислоты отвечают не плотности её в объёме аккумулятора, а некоторой условной плотности кислоты в реакционной зоне на границе электрод/раствор, определяющей значения потенциалов электродов. Таким образом, дана приближенная оценка плотности кислоты в макропорах заряженных активных масс.

Для оценки изменения плотности кислоты за время разрядного импульса были определены значения НРЦ в конце паузы, непосредственно перед началом разрядного импульса и в паузе, длительностью 1 мс, сделанной в конце разрядного импульса, непосредственно перед переходом с разрядного к зарядному импульсу. Перед разрядным импульсом НРЦ составляло 2.58 В, а в паузе между разрядным и зарядным импульсами 2.49 В. Таким образом, за период разрядного импульса плотность кислоты снизилась с 1.74 до 1.64 г/см³. При этом скорость изменения плотности кислоты в процессе разрядного импульса составила 0.010 г/см³ × мс, т. е. в 20 раз превысила скорость изменения плотности кислоты в паузе.

Снижение плотности кислоты в реакционной зоне при проведении разрядного импульса может быть связано с тремя причинами. Во-первых, за счёт протекания разрядного процесса, идущего с потреблением кислоты. Во-вторых, за счёт появления миграционной составляющей переноса ионов. И, наконец, для положительного электрода за счёт изменения знака заряда поверхности ПAM. Потенциал нулевого заряда диоксида свинца равен 1.8 В (здесь и далее потенциалы даны относительно н.в.э.). Равновесный потенциал положительного электро-

да в кислоте плотностью 1.28 г/см³ составляет 1.79 В. Следовательно, в импульсном заряде потенциал PbO₂ электрода смещается в область, положительную по отношению к потенциалу нулевого заряда, и, соответственно, поверхность заряжена положительно. Это приводит к электростатическому притяжению ионов кислоты HSO₄⁻ и росту её поверхностной концентрации. Последнее тормозит процесс заряда. В процессе протекания разрядного импульса потенциал положительного электрода смещается в область отрицательнее значения потенциала нулевого заряда, что определяет отрицательный заряд поверхности положительного электрода. В этом случае анионы кислоты будут отталкиваться от поверхности, что должно способствовать снижению их концентрации в реакционной зоне и росту эффективности заряда на последующем зарядном импульсе. Данный процесс не реализуется на отрицательном электроде, так как его равновесный потенциал равен -0.336 В, потенциал нулевого заряда свинца, соответственно, -0.69 В. В этом случае во всём рабочем диапазоне потенциалов отрицательного электрода его поверхность заряжена положительно.

Помимо снижения плотности кислоты в реакционном слое, положительное влияние разрядного импульса на эффективность заряда связано ещё и с тем, что в процессе разряда нарушается сплошность заряженной активной массы, покрывающей ещё не прореагировавший разряженный материал. Это способствует проникновению кислоты к последнему и протеканию реакций его заряда. Описанный эффект используют при формировке электродов, когда после заряда дается неглубокий разряд. После разряда электроды вновь заряжают. Такой алгоритм заряда повышает его эффективность в целом за счёт более глубокого проникновения кислоты в глубь разряженной активной массы.

Таким образом, использование разрядного импульса создаёт в реакционной зоне условия, повышающие эффективность заряда в следующем за ним зарядном импульсе.

На рис. 2 показана зависимость разрядной ёмкости макетов аккумуляторов, полученной непосредственно после проведения импульсного заряда, от амплитуды разрядного импульса и продолжительности импульсного заряда. Видно, что зависимость

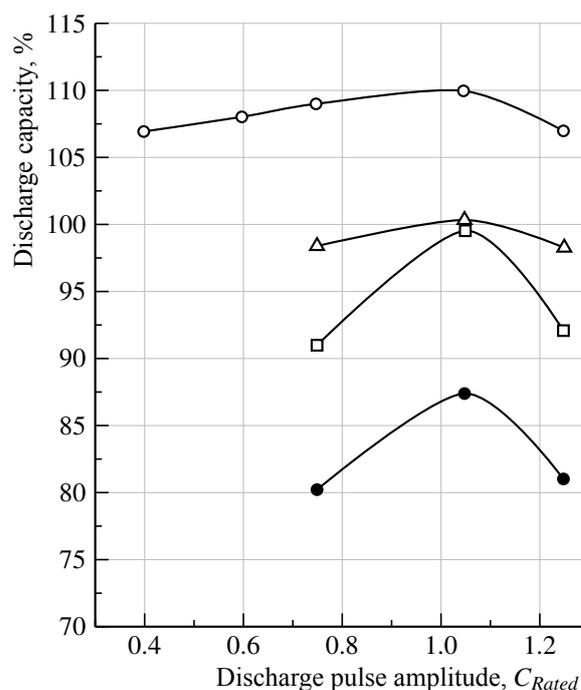


Рис. 2. Зависимость разрядной емкости от амплитуды разрядного импульса. Длительность импульсного заряда, мин: 10 (●), 20 (Δ), 30 (□), 40 (○)

Fig. 2. Dependence of the discharge capacity on the amplitude of the discharge pulse. Pulse charge duration, min: 10 (●), 20 (Δ), 30 (□), 40 (○)

носит экстремальный характер, что указывает на действие как минимум двух факторов, противоположно влияющих на эффективность заряда. С одной стороны, как было отмечено выше, разрядный импульс повышает эффективность заряда, но, с другой стороны, рост его амплитуды повышает разрядную ёмкость, что при постоянной длительности заряда приводит к снижению общей зарядной ёмкости, передаваемой аккумуляторам за время импульсного заряда ($t_{имп}$). Зарядная ёмкость ($Q_{зар}$) может быть представлена соотношением

$$Q_{зар} = [\theta \cdot I_{зи} \cdot t_{зи} - I_{ри} \cdot t_{ри}] \cdot \frac{t_{имп}}{t_{зи} + t_{пауз} + t_{ри}} \quad (2)$$

где θ – коэффициент использования зарядного тока, $I_{зи}$, $I_{ри}$ – токи зарядного и разрядного импульсов, $t_{зи}$, $t_{пауз}$, $t_{ри}$ – длительности зарядного импульса, паузы, разрядного импульса. Из (2) следует, что при небольших амплитудах разрядного импульса прирост зарядной ёмкости будет определяться увеличением коэффициента использования зарядного тока. При достижении определенного значения амплитуды разрядного импульса рост разрядной ёмкости превысит положительный эффект от использования разрядного импульса.

На рис. 3 представлены зависимости разрядной ёмкости макетов аккумуляторов от длительности разрядного импульса и общей продолжительности импульсного заряда. Видно, что на протяжении всего импульсного заряда максимальной его эффективности соответствует длительность разрядного импульса, равная 10 мс. Очевидно,

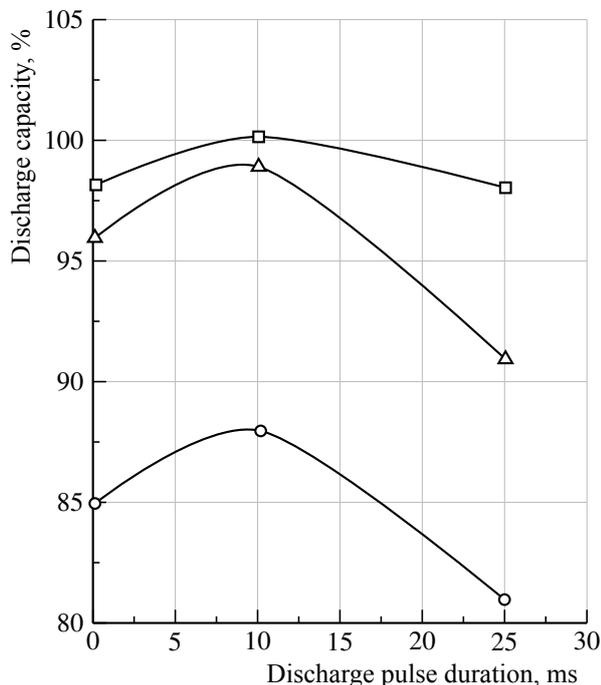


Рис. 3. Влияние длительности разрядного импульса и продолжительности импульсного заряда на разрядную ёмкость макетов аккумулятора. Длительность импульсного заряда, мин: 10 (○), 20 (△) и 30 (□)

Fig. 3. Influence of the discharge pulse duration and the pulse charge duration on the discharge capacity of the battery models. Pulse charge duration, min: 10 (○), 20 (△) and 30 minutes (□)

что при длительности разрядного импульса менее 10 мс эффективность от его использования превышает сокращения суммарной длительности заряда. И наоборот, при увеличении длительности разрядного импульса более чем 10 мс определяющим становится сокращение длительности заряда.

Таким образом, исследовано влияние амплитуды и длительности разрядного импульса на эффективность импульсного заряда асимметричным током. Показано, что применение разрядного импульса приводит к снижению концентрации кислоты в зоне токообразующих реакций, что повышает эффективность заряда. Отмечено, что зависимость эффективности заряда от амплитуды и длительности разрядного импульса носит экстремальный характер, что позволяет оптимизировать режим заряда.

Влияние ускоренного режима заряда на ресурс и газовыделение свинцовых аккумуляторов

Выше нами были предложены ускоренные методы заряда свинцово-кислотного аккумулятора, включающие 2-ступенчатый гальваностатический заряд до 80%-ной степени заряженности и импульсные заряды симметричным и асимметричными токами до 100%-ной степени заряженности. Было исследовано влияние параметров такого заряда на его эффективность. В качестве параметров оптимизации были рассмотрены: 1) ток зарядного импульса; 2) длительность зарядного импульса; 3) длительность паузы между зарядными импульсами; 4) продолжительность импульсного заряда симметричным током; 5) ток разрядного импульса; 6) длительность разрядного импульса; 7) продолжительность импульсного заряда асимметричным током.

На основании полученных результатов были предложены режимы ускоренных зарядов с применением симметричного и асимметричного импульсных токов. Оптимизация токов 1-й и 2-й ступеней заряда была проведена ранее [4]. Схемы ускоренных

зарядов представлены на рис. 4, а схема серийного заряда – на рис. 5.

Средняя продолжительность серийного заряда свинцовых аккумуляторов составляла 12–17 ч, а ускоренных зарядов – 2 ч. Таким образом, применение предложенных ускоренных режимов заряда позволяет в 6–7 раз сократить длительность заряда.

Ранее отмечалось [4], что режим заряда существенно влияет на структурно-фазовые характеристики активных масс, га-

зовыделение, разброс аккумуляторов в составе батарей по емкости и т. д. Всё это в совокупности определяет ресурсные характеристики свинцово-кислотного аккумулятора (СКА). Было исследовано влияние предлагаемых ускоренных режимов заряда на ресурсные характеристики СКА. Испытаны аккумуляторы, имеющие номинальную емкость 12 А·ч.

Испытания включали два этапа: 1) этап набора емкости и 2) этап непрерывного

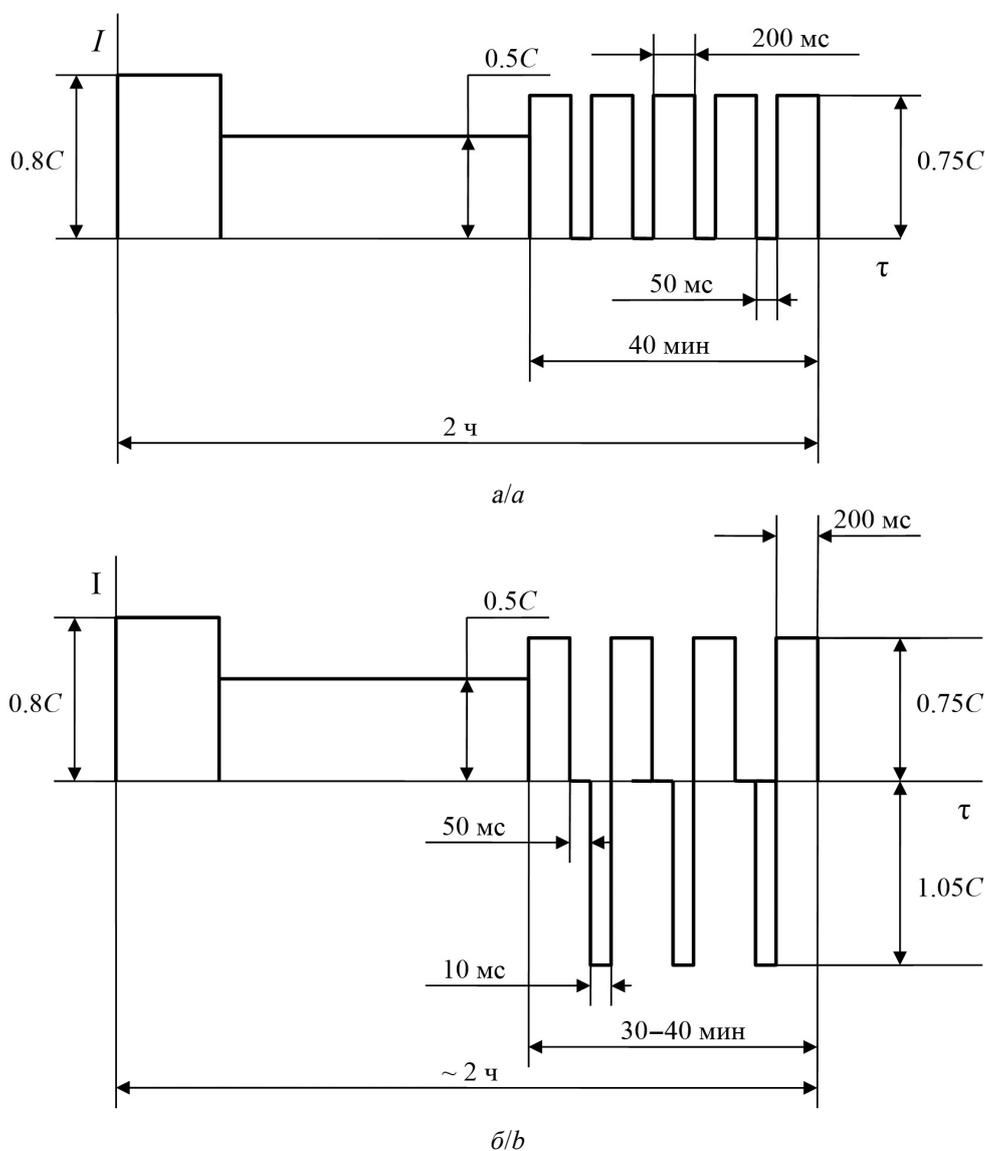


Рис. 4. Схема ускоренного заряда с симметричным (а) и асимметричным (б) импульсным током
Fig. 4. The scheme of the accelerated charge with symmetrical (a) and asymmetric (b) pulse current

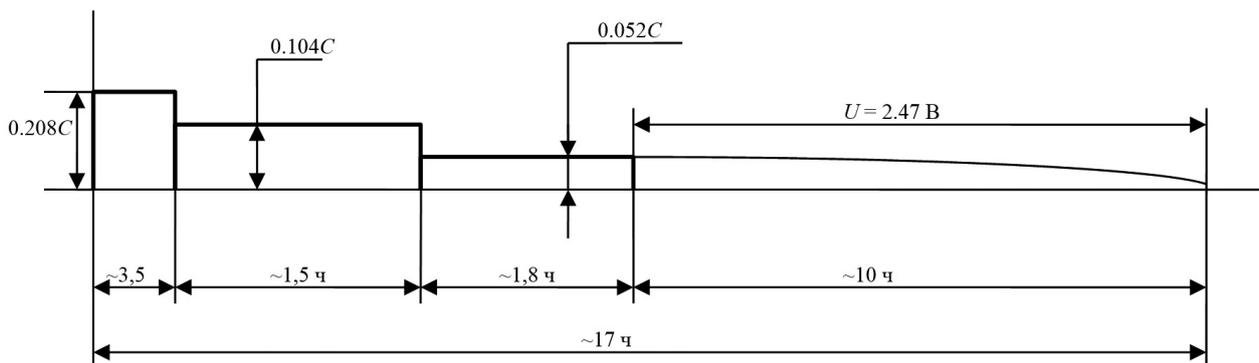


Рис. 5. Схема серийного режима заряда
 Fig. 5. The scheme of the serial charge mode

циклирования с использованием серийного режима заряда, симметричного импульсного режима заряда или асимметричного импульсного режима заряда. Разряд проводили током $0.1C_{НОМ}$ до конечного напряжения 1.80 В. На всех режимах при достижении аккумуляторами разрядной емкости менее 90% от номинальной проводили лечебный цикл, включающий последовательное проведение полного заряда, глубокого разряда и снова полного заряда.

На рис. 6 показано изменение разрядной емкости аккумуляторов в процессе их непрерывного циклирования с использованием ускоренного режима заряда с симметричным импульсным током на втором этапе и с применением штатного режима.

На рисунке видно, что при использовании штатного режима заряда разрядная емкость сохраняла относительно стабильное значение на протяжении 40-му циклов. Но уже к 42-му циклу емкость снизилась со 110 до 88% $C_{НОМ}$. Из того же рисунка следует, что применение рекомендованного ускоренного режима заряда приводит к некоторому снижению разрядной емкости. Так, за первые 14 проведенных циклов разрядная емкость снизилась с 107–110 до 92% $C_{НОМ}$. После проведения лечебного цикла (15-й заряд) емкость макета возросла до 109% $C_{НОМ}$. При дальнейшем циклировании в интервале 15-го – 32-го цикла разряд-

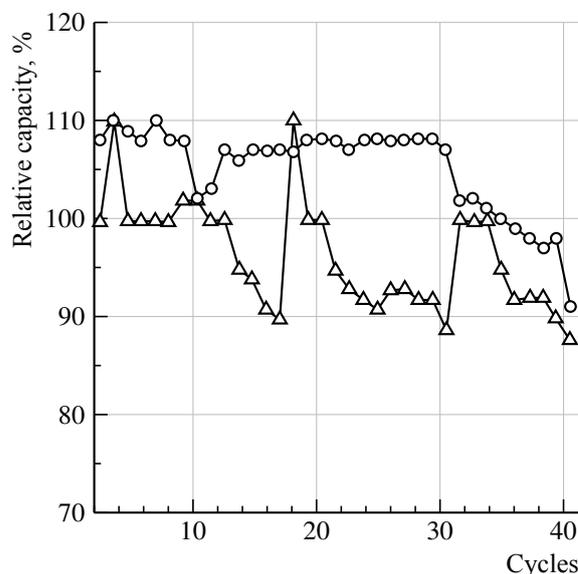


Рис. 6. Изменение разрядной емкости аккумуляторов, заряжаемых ускоренным (Δ) и штатным (\circ) режимами, в процессе их непрерывного циклирования
 Fig. 6. The change in the discharge capacity of batteries being charged with accelerated (Δ) and standard (\circ) modes in the process of their continuous cycling

ная емкость снова снизилась со 109 до 90% $C_{НОМ}$.

На основании результатов испытания можно отметить, что применение ускоренного заряда с использованием симметричного импульсного тока при многократном уменьшении длительности заряда несколько снижает разрядную емкость при непрерывном циклировании. Однако, учитывая то, что проведение лечебного цикла практически восстанавливает разрядные характери-

стики аккумулятора, можно рекомендовать ограничить число подряд проводимых ускоренных зарядов на уровне 15 при допустимом снижении емкости до 90 % .

Методом непрерывного циклирования с использованием импульсного заряда с асимметричным током были испытаны аккумуляторы с номинальной емкостью 7 А·ч.

На рис. 7 показано изменение относительной разрядной емкости в процессе циклирования аккумуляторов при использовании ускоренного режима заряда с асимметричными импульсами на втором этапе. Видно, что в процессе циклирования ускоренным режимом аккумуляторы постепенно снижают разрядную емкость и достигают критического значения ($0.8C_{\text{НОМ}}$) к 25-му циклу. После проведения лечебного цикла (26-го) емкость возросла до 103%. К 47-му циклу разрядная емкость снова снизилась ниже 80%. После проведения лечебного цикла (49-го) разрядная емкость вос-

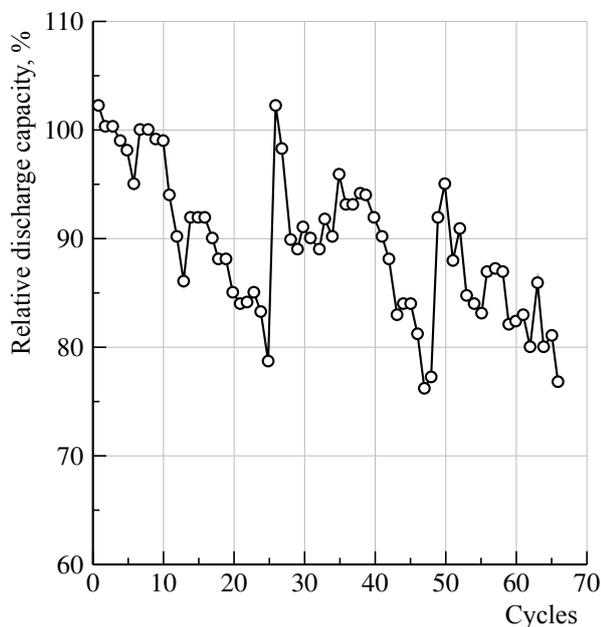


Рис. 7. Изменение относительной разрядной емкости в процессе циклирования аккумуляторов при использовании ускоренного режима заряда с асимметричными импульсами на втором этапе заряда

Fig. 7. The change in the relative discharge capacity in the process of cycling batteries using the accelerated charging mode with asymmetric pulses in the second stage of charging

становилась до 92%. И наконец, на 66-м цикле емкость составляла 77%. Таким образом, видно, что проведение лечебного цикла проводилось через 25, 23 и 19 циклов, использующих ускоренный заряд с асимметричным током. Это позволяет принять допустимое число подряд проводимых циклов на уровне 15–20. Ресурсы аккумуляторов при использовании ускоренного и штатного режимов заряда имели практически одинаковые значения на уровне 80–85 циклов. Невысокое значения ресурса связано с особенностями конструкции испытываемых аккумуляторов, главные из которых – свободная сборка электродов и небольшое перекрытие электродов сепаратором. В таких условиях имеет место развитие процесса оплывания положительных активных масс.

Газовыделение при ускоренном заряде

При измерении изменения напряжения в зарядном импульсе для испытываемых аккумуляторов было показано, что напряжение быстро достигает практически постоянного значения на уровне 3.1–3.2 В. Это указывает на то, что значительная часть импульсного заряда идет на газовыделение. В этой связи интерес представляет проведение сравнительной оценки газовыделения в процессе ускоренного и штатного режимов заряда. С этой целью были проведены бародинамические испытания макетов, позволяющих измерять внутреннее давление в аккумуляторах в процессе заряда.

На рис. 8 представлена зависимость внутреннего давления в аккумуляторах в процессе заряда ускоренным и штатным режимами от степени заряженности аккумулятора. При использовании серийного режима заряда давление слабо растет практически до 80–90%-ной степени заряженности, что указывает на высокую эффективность заряда свинцовых аккумуляторов до 80%-ной степени заряженности и резкое его снижение при степени заряженности выше 80%. Снижение степени заряженности приводит к резкому возрастанию газовыделения из аккумулятора.

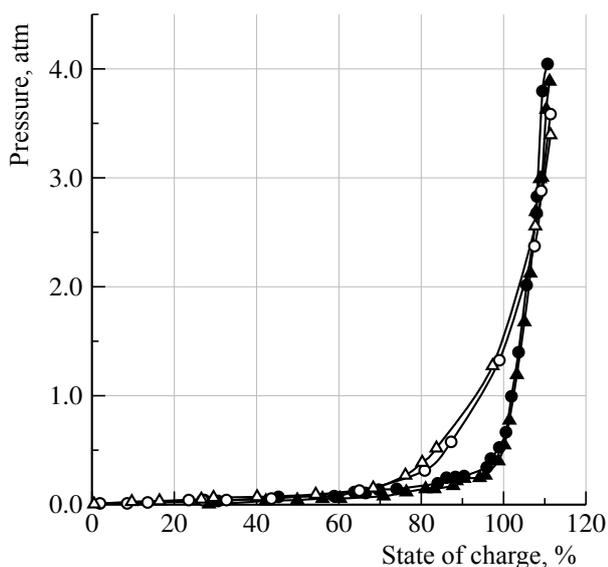


Рис. 8. Зависимость изменения внутреннего давления от степени заряженности аккумулятора. Серийный заряд – номер 4 (●), 5 (▲). Ускоренный заряд – номер 11 (△), 12 (○)

Fig. 8. The dependence of the change of the internal pressure on the charge state of the battery. Serial charge number 4 (●), 5 (▲). Accelerated charge number 11 (△), 12 (○)

Зависимость внутреннего давления от степени заряженности свинцового аккумулятора при использовании ускоренного режима количественно отличается от аналогичной зависимости, полученной при использовании серийного режима заряда. Заметное газовыделение отмечается при степени заряженности свыше 60%. В дальнейшем давление в макетах при использовании ускоренного режима заряда несколько превосходит давление в макетах, использующих серийный заряд. Однако в конце заряда ускоренным и серийным режимами при коэффициенте перезаряда 1.10–1.15 давление в макетах выравнивается.

Наблюдаемая закономерность связана с тем, что при использовании ускоренного режима заряда токи на гальваностатических и импульсной ступенях значительно выше токов, применяемых при заряде серийным режимом, что вызывает рост поляризации электродов и увеличение доли зарядного тока, идущего на газовыделение. Выравнивание давлений в конце заряда является несколько неожиданным фактом, ко-

торый может быть связан с использованием больших токов. По данным работы [6], высокие токи приводят к увеличению поверхности диоксида свинца за счет роста поляризации и, соответственно, увеличению вероятности возникновения зародышей диоксида свинца в процессе кристаллизации. Рост поверхности диоксида свинца, в свою очередь, снижает плотность зарядного тока и скорость газовыделения. Образованию мелкокристаллической структуры диоксида свинца способствуют также паузы между зарядными импульсами.

На рис. 9 показано изменение давления в макетах во времени при использовании серийного и ускоренного режимов заряда.

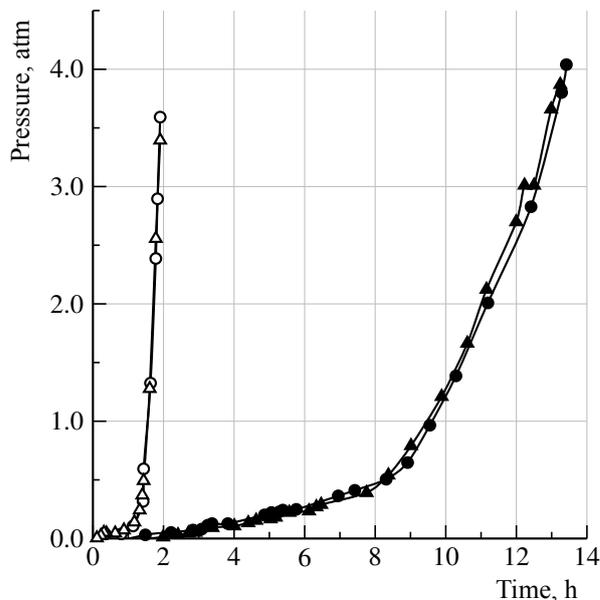


Рис. 9. Зависимость изменения внутреннего давления в макете от длительности заряда. Серийный заряд – номер 4 (●), 5 (▲). Ускоренный заряд – номер 11 (△), 12 (○)

Fig. 9. The dependence of the change of the internal pressure in the model on the charge duration. Serial charge number 4 (●), 5 (▲). Accelerated charge number 11 (△), 12 (○)

Из рисунка видно, что ускоренный режим заряда имеет длительность в 6 раз меньшую, чем серийный 4-ступенчатый гальваностатический заряд. При этом объем выделившихся газов при ускоренном режиме заряда практически такой же, как при серийном режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая результаты настоящей и предыдущих работ, можно сделать следующие выводы.

1. Предложен ускоренный режим заряда, включающий два этапа:

- гальваностатический заряд токами $0.8C_{НОМ}$ и $0.5C_{НОМ}$,
- импульсный заряд.

2. Рассмотрены два варианта импульсного заряда – симметричным и асимметричным токами – и определены их основные параметры. При использовании симметричного тока амплитуда зарядного импульса 10 мс.

3. Общая длительность заряда составляет примерно 2 ч.

4. Испытания макетов аккумуляторов с применением ускоренного режима заряда с импульсным симметричным током показало, что проведение 15 подряд ускоренных зарядов сохраняет емкость на уровне допустимых значений (выше $0.8C_{НОМ}$). Проведение

лечебного цикла после серии ускоренных зарядов практически восстанавливает разрядную емкость макетов аккумулятора.

5. Испытание макетов аккумуляторов с применением ускоренного режима заряда с импульсным асимметричным током показало, что в первой половине срока эксплуатации, после проведения подряд 25–30 ускоренных зарядов емкость макетов оставалась на уровне допустимых значений (выше $80\%C_{НОМ}$). Проведение лечебного цикла после серии ускоренных зарядов повышает разрядную емкость макетов. Во второй половине срока эксплуатации, по мере увеличения наработки макетов, допустимое количество подряд проведенных ускоренных зарядов находится в диапазоне 10–15 циклов.

6. Проведенное бародинамическое исследование показало, что использование ускоренного режима заряда приводит к росту скорости газовыделения. Однако суммарное количество выделившегося газа после проведения ускоренного и серийного зарядов практически одинаково.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rand D.* Valve-Regulated Lead-Acid Batteries / eds. P. T. Moseley, J. Garche. Amsterdam; Boston; London: Elsevier, 2004. 602 p.

2. *Каменев Ю. Б., Лушина М. В., Васина И. А.* Работа свинцово-кислотного аккумулятора в условиях постоянного недозаряда // *Электрохимическая энергетика*. 2008. Т. 8, № 3. С. 146–151.

3. *Ikeya T., Savada N., Takagi S.* Charging operation with high energy efficiency for electric vehicle valve-regulated lead-acid battery system // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 91. P. 130–136.

4. *Каменев Ю. Б., Штомпель Г. А., Чуңц Н. И.* Ускоренный метод заряда свинцово-кислотного аккумулятора. 1. Гальваностатический этап заряда // *Электрохимическая энергетика*. 2012. Т. 12, № 2. С. 64–71.

5. *Каменев Ю. Б., Штомпель Г. А., Чуңц Н. И.* Ускоренный метод заряда свинцово-кислотного аккумулятора. 3. Импульсный заряд // *Электрохимическая энергетика*. 2013. Т. 13, № 2. С. 77–82.

6. *Lam L. T., Orgum H., Lim O.* Pulsed-current charging of lead-acid batteries – a possible means for overcoming premature capacity loss? // *J. Power Sources*. 1995. Vol. 53. P. 215–228.

7. *Kim S., Hong W.* Fast charging of lead-acid cell: effect of rest-period and depolarization pulse // *J. Power Sources*. 2000. Vol. 89. P. 93–101.

8. *Pavlov D., Petkova G., Dimitrov M.* Influence of fast charge on the life cycle of positive lead-acid battery plates // *J. Power Sources*. 2000. Vol. 87. P. 39–56.

9. *Pavlov D., Petkova G.* Influence of charge mode on the capacity cycle life of lead-acid battery negative plates // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 113. P. 355–362.

10. *Каменев Ю. Б., Штомпель Г. А.* Ускоренный метод заряда свинцово-кислотного аккумулятора. 2. Гальваностатический заряд // *Электрохимическая энергетика*. 2013. Т. 13, № 2. С. 70–76.

11. *Вырапаев В. Н., Дасоян М. А., Никольский В. А.* Химические источники тока. М.: Высшая шк., 1990. 240 с.

REFERENCES

1. Rand D. Valve-Regulated Lead-Acid Batteries. Eds. P. T. Moseley, J. Garche. Amsterdam; Boston; London: Elsevier, 2004. 602 p.
2. Kamenev Y. B., Lushina M. V., Vasina I. A. Lead-acid batteries for partial-state-of-charge applications. *Electrochemical Energetics*, 2008, vol. 8, no. 3, pp. 146–151 (in Russian).
3. Ikeya T., Savada N., Takagi S. Charging operation with high energy efficiency for electric vehicle valveregulated leadacid battery system. *J. Power Sources*, 2009, vol. 91, pp. 130–136.
4. Kamenev Y. B., Shtompel' G. A., Chunts N. I. Accelerated charge method of the lead-acid batteries. 1. Constant current stage of the charge. *Electrochemical Energetics*, 2012, vol. 12, no. 2, pp. 64–71 (in Russian).
5. Kamenev Y. B., Shtompel' G. A., Chunts N. I. Accelerated charge method of the lead-acid batteries. 3. Pulse charge. *Electrochemical Energetics*, 2013, vol. 13, no. 2, pp. 77–82 (in Russian).
6. Lam L. T., Orgum H., Lim O. Pulsedcurrent charging of leadacid batteries – a possible means for overcoming premature capacity loss? *J. Power Sources*, 1995, vol. 53, pp. 215–228.
7. Kim S., Hong W. Fast charging of leadacid cell: effect of restperiod and depolarization pulse. *J. Power Sources*, 2000, vol. 89, pp. 93–101.
8. Pavlov D., Petkova G., Dimitrov M. Influence of fast charge on the life cycle of positive leadacid battery plates. *J. Power Sources*, 2000, vol. 87, pp. 39–56.
9. Pavlov D., Petkova G. Influence of charge mode on the capacity cycle life of leadacid battery negative plates. *J. Power Sources*, 2003, vol. 113, pp. 355–362.
10. Kamenev Y. B., Shtompel' G. A. Accelerated charge method of the lead-acid batteries. 2. Constant current charge. *Electrochemical Energetics*, 2013, vol. 13, no. 2, pp. 70–76 (in Russian).
11. Varypaev V. N., Dasoyan M. A., Nikol'sky V. A. *Khimicheskiye istochniki toka* [Chemical current sources]. Moscow, Vusshaya Shkola Publ., 1990. 240 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Каменев Юрий Борисович – доктор технических наук, профессор, начальник лаборатории научных и патентных исследований, ЗАО «Электротяга». Служебный тел.: +7 (812) 786-77-67, e-mail: batteryprofi@bk.ru

Чунц Наталия Ивановна – кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог лаборатории научных и патентных исследований, ЗАО «Электротяга». Служебный тел.: +7 (812) 786-77-67, e-mail: batteryprofi@bk.ru

Библиографическое описание статьи

Каменев Ю. Б., Чунц Н. И. Ускоренный метод заряда свинцово-кислотного аккумулятора. 4. Импульсный заряд асимметричным током, газовыделение и ресурс // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 3. С. 146–156. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-146-156>

For citation

Kamenev Yu. B., Chunts N. I. Accelerated Model of Charging of Lead-Acid Batteries. 4. Pulse Charge with Asymmetrical Current, Gas Evolving and Service Life. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 146–156 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-146-156>

УДК 541-138:651.35

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ С ИЗБЫТКОМ ЛИТИЯ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

**В. Д. Журавлев¹, С. И. Щеколдин², С. Е. Андриюшин²,
Е. А. Шерстобитова^{1,3}, К. В. Нефедова¹, О. В. Бушкова^{1✉}**

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела
Уральского отделения Российской академии наук
620990, Россия, Екатеринбург, Первомайская, 91

²ПАО «Сатурн»

350072, Россия, Краснодар, Солнечная, 6

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени
М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620108, Россия, Екатеринбург, С. Ковалевской, 18

✉ E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию: 21.05.2020 / Принята: 21.07.2020 / Опубликовано: 30.09.2020

В работе представлены результаты исследования фазового состава и электрохимического поведения литий-марганцевой шпинели с избытком лития номинального состава $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, синтезированной твердофазным методом. Установлено, что образцы с $x = 0.1$ и $x = 0.2$ представляют собой композитные материалы с основной фазой LiMn_2O_4 , примесью Li_2MnO_3 (3 и 7 мас.% соответственно) и следовыми количествами MnO_2 . Композитный материал с 3%-ной фазы Li_2MnO_3 ($x = 0.1$) после 300 зарядно-разрядных циклов в режиме $C/2$ сохранил 80–90% от начальной удельной ёмкости, тогда как однофазная стехиометрическая шпинель LiMn_2O_4 – менее 70–75%.

Ключевые слова: литий-марганцевая шпинель, избыточный литий, твердофазный синтез, рентгеновская дифракция, электрохимическое поведение.

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

Electrochemical Characteristics and Phase Composition of Lithium-Manganese Oxide Spinel with Excess Lithium $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

Victor D. Zhuravlev¹, <https://orcid.org/0000-0001-5933-4310>, zhvd@ihim.uran.ru
Sergei I. Shchekoldin², <https://orcid.org/0000-0001-8801-683X>, sishch7@rambler.ru
Stanislav E. Andrijushin², <https://orcid.org/0000-0002-8617-2262>, fenwo@yandex.ru
Elena A. Sherstobitova^{1,3}, <https://orcid.org/0000-0002-4443-1318>, sherl@imp.uran.ru
Ksenia V. Nefedova¹, <https://orcid.org/0000-0002-5147-1414>, nefedova@ihim.uran.ru
Olga V. Bushkova^{1✉}, <https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>, ovbushkova@rambler.ru

¹*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
91 Pervomaiskaya St., Ekaterinburg 620990, Russia*

²*PJSC Saturn*

6 Solnechnaya St., Krasnodar 350072, Russia

³*M. N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
18 S. Kovalevskaya St., Ekaterinburg 620108, Russia*

Received: 21 May 2020 / Accepted: 21 July 2020 / Published: 30 September 2020

The paper presents the results of the study of phase composition and electrochemical performance of lithium-manganese oxide spinel with excess lithium of nominal composition of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtained by solid-phase method. It was established that samples with $x = 0.1$ and 0.2 were composite materials with LiMn_2O_4 being the basic phase and Li_2MnO_3 being the impurity (3 and 7 mas.%, respectively) also comprising trace amounts of MnO_2 . The composite material with 3% of Li_2MnO_3 ($x = 0.1$) retained 80–90% of the initial

specific capacity after 300 charge-discharge cycles at $C/2$, while single-phase stoichiometric spinel LiMn_2O_4 retained less than 70–75%.

Keywords: lithium-manganese oxide spinel, excess lithium, solid-phase method, X-ray diffraction, electrochemical performance.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>

ВВЕДЕНИЕ

Литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 является коммерчески востребованным материалом, нашедшим широкое применение в производстве аккумуляторных батарей для гибридных автомобилей и электромобилей [1–3]. Основными конкурентными преимуществами LiMn_2O_4 являются низкая стоимость, экологичность, повышенный уровень безопасности (выше только у LiFePO_4) и возможность использования в аккумуляторах высокой мощности [1–4]. Например, аккумуляторы серии SCiB, изготовленные компанией «Toshiba» на основе электрохимической системы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ и предназначенные в том числе для электротранспорта, способны зарядиться до 80% своей номинальной ёмкости за 1 мин [1]. По объёмам мирового производства литий-марганцевая шпинель занимает третье место среди активных материалов положительного электрода, уступая только сохраняющему лидирующие позиции LiCoO_2 и $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}(\text{NMC})$ [2]. При этом потребление LiMn_2O_4 имеет тенденцию к росту [2], несмотря на хорошо известные недостатки этого материала: низкую энергоёмкость (на практике $100\text{--}120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [2, 5]) и ограниченный циклический ресурс (особенно при повышенных температурах). Деградация электродов на основе LiMn_2O_4 связана с переходом ионов Mn^{2+} в электролитный раствор, осаждением металлического Mn на аноде и увеличением сопротивления вследствие нарастания пассивирующего слоя на поверхности положительного электрода [3, 4, 6–8]. Решением проблемы стало использование литий-марганцевой шпинели в виде смеси с другим активным материалом – NMC,

NCA ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) или одновременно NMC и NCA [2, 3]. Как оказалось, такой приём существенно снижает растворение компонентов LiMn_2O_4 в электролите и улучшает циклируемость. Силовые аккумуляторы с положительным электродом на основе двойных и тройных смесей, содержащих значительную долю литий-марганцевой шпинели, в настоящее время выпускают LGChem, Samsung SDI, Li Energy Japan, AESC [3].

Шпинельная структура LiMn_2O_4 (рис. 1) может быть описана как кубическая плотно упакованная кислородная матрица с анионами кислорода в кристаллографических позициях $32e$ пространственной группы $Fd\bar{3}m$. Катионы марганца занимают $1/2$ октаэдрических междуузлий $16d$, а катионы лития – $1/8$ тетраэдрических позиций $8a$. Промежуточное пространство в каркасе $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ представляет собой сеть алмазного типа из тетраэдрических $8a$ и октаэдрических $16c$ -узлов. Эти пустые тетраэдры

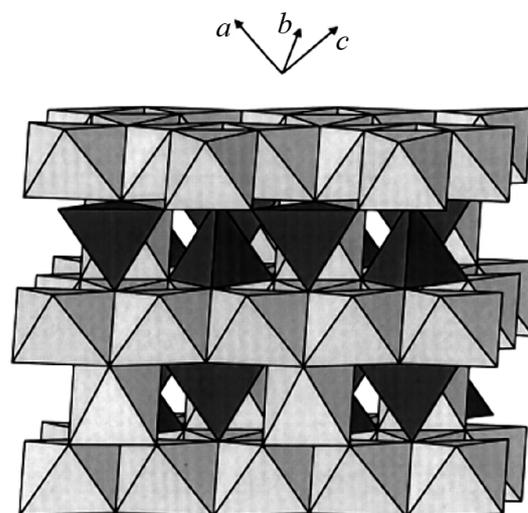


Рис. 1. Кристаллическая структура LiMn_2O_4 [9]

Fig. 1. Crystal structure of LiMn_2O_4 [9]

и октаэдры связаны между собой общими гранями и рёбрами, образуя трехмерную сеть каналов для быстрой диффузии ионов Li^+ [4, 9]. Именно наличием трёхмерной сети каналов миграции (в отличие от двумерных плоскостей в слоистых катодных материалах со структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ и одномерных каналов миграции в LiFePO_4) и объясняется выдающаяся способность LiMn_2O_4 выдерживать форсированные режимы заряда-разряда [7, 9, 10].

Электрохимическая экстракция лития из тетраэдрических позиций структуры LiMn_2O_4 является обратимой и происходит в области потенциалов ~ 4 В (отн. Li^0/Li^+). Этому процессу, протекающему в две стадии, разделенные только 150 мВ, соответствуют пики 2 и 3 на типичной циклической вольтамперограмме литий-марганцевой шпинели (рис. 2). Двухстадийность процесса экстракции лития вблизи 4 В обусловлена фазовым переходом при составе $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$, связанным с упорядочением ионов лития в половине тетраэдрических позиций $8a$ [4, 9]. При полном извлечении лития должна получиться шпинель $\lambda\text{-MnO}_2$, что соответствует значению теоретической удельной ём-

кости $148 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Однако реально достигаемая удельная ёмкость LiMn_2O_4 , как упомянуто выше, обычно не превышает $120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, что соответствует извлечению только 0.8 атомов лития на формульную единицу при циклировании в диапазоне потенциалов, ограниченном 4.1 В (здесь и далее значения потенциала приведены относительно Li^0/Li^+). Следует отметить, что даже при ≤ 5 В невозможно электрохимически извлечь из решётки весь литий и получить нелитированную шпинель $\lambda\text{-MnO}_2$. Поэтому получаемые значения удельной ёмкости для процесса, проводимого до потенциала 4 В, всегда меньше теоретического [4, 9, 11].

Кристаллическая структура LiMn_2O_4 принципиально позволяет разместить дополнительные ионы Li^+ в пустых октаэдрических позициях $16c$; это дало бы возможность повысить удельную ёмкость литий-марганцевой шпинели за счёт избыточного лития до $\sim 297 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [4, 9, 11, 12]. Действительно, при потенциале ~ 3 В можно реализовать обратимую электрохимическую интеркаляцию лития в структуру LiMn_2O_4 , при которой атомы Li занимают свободные октаэдрические позиции $16c$ (этому процессу отвечает пик 1 на рис. 2) и расширить диапазон составов $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ до $0 \leq x \leq 1$. Поскольку октаэдры $16c$ имеют общие грани с тетраэдрами $8a$, электростатическое отталкивание между ионами Li^+ в этих двух позициях вызывает смещение ионов лития в тетраэдрическом окружении в соседние вакантные тетраэдрические позиции $16c$. Внедрение лития сопровождается значительным искажением структуры в результате эффекта Яна – Теллера, вызванным повышенной концентрацией ионов $\text{Mn}^{3+} : d^4$ в решётке шпинели. Это понижает симметрию кристалла от кубической ($c/a = 1.0$) до тетрагональной ($c/a = 1.16$). В результате имеет место фазовый переход первого рода с образованием тетрагональной шпинельной фазы $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Таким образом, электрохимический процесс при ~ 3 В отвечает двухфазному равновесию между кубической (LiMn_2O_4) и тетрагональ-

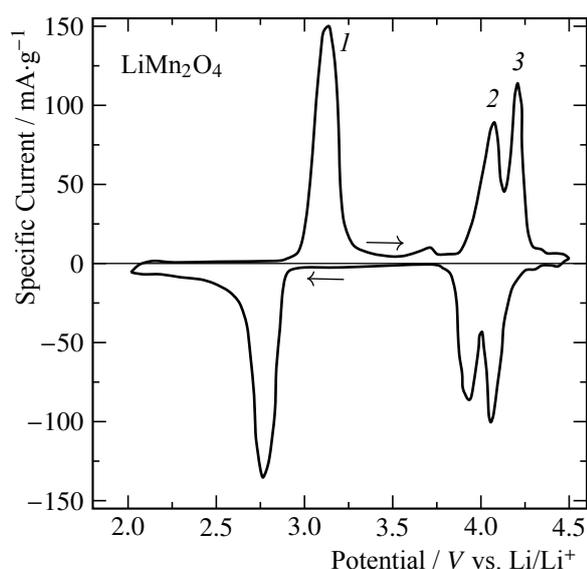


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма LiMn_2O_4 [9]

Fig. 2. The cyclic voltammogram of LiMn_2O_4 [9]

ной ($\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$) шпинелями [4, 9]. Недавние работы [12, 13] по молекулярно-динамическому моделированию $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (где $0 \leq x \leq 1$) указывают на то, что в интервале $0 \leq x \leq 0.5$ структурные изменения происходят в пределах фазы кубической шпинели $Fd-3m$, состав $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ отвечает шпинели с тетрагональной симметрией $I4_1/amd$, а в интервале между ними ($0.5 < x < 1$) формируется смесь разупорядоченных переходных гетероструктурных композитов.

Изменение отношения c/a на 16% в ходе литирования/делитирования вблизи 3 В отрицательно сказывается на устойчивости шпинели к циклированию в диапазоне $0 \leq x \leq 1$ [4]. Поэтому обычно процесс проводят до потенциала 4 В, когда литий-марганцевая шпинель более стабильно циклируется за счёт того, что Li^+ извлекается из кубической структуры с минимальным сжатием элементарной ячейки [9]. Однако даже в этих условиях устойчивость LiMn_2O_4 к циклированию, особенно при повышенных температурах, оставляет желать лучшего.

Как отмечается в [14–17], избыток лития в литий-марганцевой шпинели $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ может служить дополнительным «резервуаром» ионов лития в литий-ионной ячейке, за счёт чего можно компенсировать необратимые потери ёмкости в ходе первого формирочного цикла. Это позволяет повысить удельную ёмкость электрода и замедлить его деградацию [15].

Литий-марганцевая шпинель с избытком лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ была получена в работах [15, 18] методом соосаждения ($0.02 \leq x \leq 0.10$), в работе [16] – путём синтеза в реакциях горения ($0.04 \leq x \leq 1.24$), а в работе [19] – гидротермальным методом ($x = 0.02$ и 0.04). Согласно данным фазового анализа, во всех случаях были получены однофазные образцы со структурой кубической шпинели, что вполне согласуется с результатами молекулярно-динамического моделирования [12, 13]. Авторы отмечают, что разрядная ёмкость и устойчивость к циклированию у $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ выше, чем у сте-

хиометрической шпинели LiMn_2O_4 и варьируются с величиной x ; оптимальное значение избытка лития различно для разных методов синтеза. В работах [14, 17] синтез $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ в широкой области составов $0 \leq x \leq 1$ осуществили путём химической интеркаляции из раствора LiI в ацетонитриле.

Целью данной работы было исследование возможности получения литий-марганцевой шпинели с избыточным содержанием лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ путём твердофазного синтеза и изучены её электрохимические характеристики в сравнении со стехиометрическим составом LiMn_2O_4 .

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы литий-марганцевой шпинели стехиометрического состава LiMn_2O_4 и с избыточным содержанием лития номинальных составов $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ и $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ были получены методом твердофазного синтеза. Исходными веществами служили литий углекислый Li_2CO_3 («хч», ООО «НПФ Невский химик», Россия) и марганец углекислый основной водный $\text{MnCO}_3 \times n\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (NFP OPEN Company “Baltic Manufactory” scientific production firm, С.-Петербург, Россия) с предварительно установленным содержанием марганца. Синтез вели в расчете на получение 150 г каждого материала. Для этого навески исходных реактивов загружали в стержневую мельницу с барабаном из оргстекла и вели помол при нагрузке 3:1 в течение 1 ч. После помола смесь реактивов загружали в корундовые тигли и помещали в муфельную печь для отжига в течение 10 ч при 500°C . Отжиг всех трёх составов реакционных смесей вели одновременно. По окончании отжига полупродукты подвергали второму помолу в стержневых мельницах в течение 1 ч при нагрузке 3:1 и повторно отжигали 10 ч при 600°C . После помола в тех же условиях проводили отжиги при 700 и 850°C по 20 ч с промежуточным помолом, после чего медленно охлаждали вместе с печью ($\sim 20^\circ\text{C}/\text{ч}$) до $300-$

400°C и далее на воздухе до комнатной температуры. Полученные образцы подвергали помолу в лабораторной «пьяной мельнице».

Фазовый состав полученного продукта определяли при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра «ShimadzuXRD-7000» (Shimadzu, Япония) (Cu K_α -излучение, $2\theta = 5-70^\circ$, шаг 0.03°). Для идентификации фаз использовали базу порошковых стандартов PDF2 (ICDD, USA, Release 2016). Параметры кристаллической структуры продуктов определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof [20]. Морфологию и микроструктуру полученных порошков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа «JEOL JSM 6390 LA» (JEOL Ltd., Япония). Удельную поверхность продуктов определяли методом BET по десорбции азота при нагревании с использованием установки «TriStar 3000 V 6.03A» (Micromeritics, USA).

Для получения электродной дисперсии синтезированный активный материал смешивали с ацетиленовой сажей Timcal (MTI Corporation, USA) и 10%-ным раствором поливинилиденфторида в N-метил-2-пирролидоне (NMP); соотношение активного вещества (литий-марганцевой шпинели), сажи и полимерного связующего составляло 85 : 10 : 5. Готовую электродную дисперсию наносили на токовый коллектор – алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм. Далее электроды сушили при 80°C до постоянной массы, а затем выдерживали 6–9 часов при 60–70°C и давлении не выше 5 Pa для полного удаления остаточного растворителя (NMP) и следов воды.

Сборку электрохимических ячеек проводили в боксе в сухой инертной атмосфере (содержание H_2O менее 0.5 ppm). Рабочий электрод из литий-марганцевой шпинели и противоэлектрод (Li), разделенные сепаратором Celgard (Celgard LLC, США), помещали в плоские корпуса из ламината. В качестве электролита использовали стан-

дартный 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбонат (ЭК)/диметилкарбонат (ДМК) (1 : 1 по массе). Содержание воды в электролите, согласно данным титрования по Фишеру, не превышало 30 ppm. Для литий-марганцевой шпинели каждого состава собирали электрохимические ячейки в четырёх параллелях.

Зарядно-разрядные испытания собранных электрохимических ячеек выполнены на установке ПАО «Сатурн» (г. Краснодар, Россия) при 25°C. Сначала выполняли два формирочных цикла в режиме C/6 в диапазоне потенциалов 3.3–4.3 В относительно Li^0/Li^+ . Затем проводили «нулевой» контрольный цикл с зарядом в режиме C/6 и разрядом в режиме C/2; полученные значения разрядной ёмкости использовали как «реперные» для оценки остаточной разрядной ёмкости в ходе длительного циклирования. Далее циклирование ячеек проводили сериями по 50 циклов с зарядным и разрядным токами C/2 в том же диапазоне потенциалов. По окончании каждых 50 циклов выполняли 2–3 контрольных цикла по схеме «заряд током C/10 – разряд током C/2 – доразряд током C/10» в этом же диапазоне потенциалов. Ёмкостью ячейки в контрольном цикле считали сумму отданного ею заряда в режимах C/2 и C/10. Циклирование сериями по 50 циклов режимом C/2 с промежуточными контрольными циклами повторяли до потери 30% от начальной ёмкости ячейки.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы литий-марганцевой шпинели номинального состава LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ и $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ были исследованы методом рентгеновской дифракции. Рентгенограммы образцов и результаты анализа дифракционных картин методом Ритвельда с помощью программы Fullprof приведены на рис. 3. Моделью для анализа служила кубическая шпинель с пространственной группой $Fd-3m$, в которой ионы лития расположены в позиции $8a$, ионы

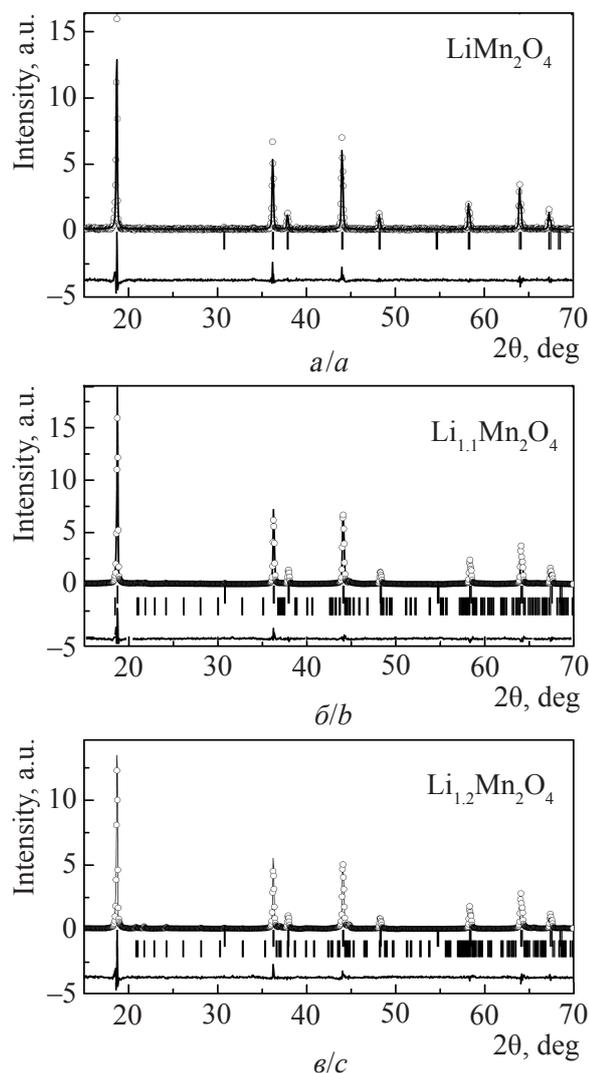


Рис. 3. Рентгенограммы образцов номинального состава LiMn_2O_4 (а), $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (б) и $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (в), обработанные по методу Ритвельда. Точки – полученные экспериментальные значения интенсивности, чёрная линия – рассчитанная модель кристаллической структуры, внизу – разностная кривая между экспериментом и моделью. Штрихи внизу соответствуют положению брэгговских рефлексов: верхние – для основной фазы LiMn_2O_4 , нижние – для примесной фазы Li_2MnO_3

Fig. 3. X-ray diffraction patterns for samples with nominal compositions of LiMn_2O_4 (a), $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (b) and $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (c) after the Rietveld refinement. The symbols represent experimental values of the intensity while the black line represents the results of crystalline structure. The difference curve between calculated and observed profiles is shown at the bottom. The upper row of vertical marks below the patterns refers to the Bragg peaks of the main LiMn_2O_4 phase, while the lower row refers to the Li_2MnO_3 impurity phase

марганца – в позиции $16d$, ионы кислорода – в позиции $32e$.

Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что только образец LiMn_2O_4 оказался близок к однофазному (присутствует один очень слабый рефлекс неидентифицированной примесной фазы, рис. 3, а). В порошках с избыточным содержанием лития обнаружили, помимо литий-марганцевой шпинели с кубической структурой $Fd-3m$, две других шпинельных фазы – Li_2MnO_3 и MnO_2 (следы). Результаты рентгеновской дифракции суммированы в табл. 1.

Таким образом, в отличие от синтеза в реакциях горения [16], гидротермального синтеза [19] или синтеза методом соосаждения [15, 18], твердофазный синтез в изученных условиях не позволяет получить кубическую шпинель с избыточным содержанием лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, а приводит к получению композитных шпинельных материалов.

Если исходить из того, что содержание лития в фазе кубической шпинели отвечает стехиометрическому составу LiMn_2O_4 (т. е. $x = 0$), то теоретически фазовый состав исследуемых образцов с избытком лития можно представить в виде уравнений (1) и (2):

$$[\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4] = 0.9\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3 + 0.05\text{MnO}_2, \quad (1)$$

$$[\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4] = 0.8\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 + 0.1\text{MnO}_2. \quad (2)$$

При пересчёте в мас.% это даёт следующие результаты: для шпинели номинального состава $[\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4]$ содержание LiMn_2O_4 составляет 94.3%, Li_2MnO_3 – 3.3%, MnO_2 – 2.4%, а для $[\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4]$ – 87% LiMn_2O_4 , 7.5% Li_2MnO_3 и 5.5% MnO_2 . Как видно, это очень хорошо совпадает с результатами рентгеновской дифракции, представленными в табл. 1; такое соответствие подтверждает отсутствие сверхстехиометрического лития в фазе кубической шпинели.

Удельная поверхность стехиометрической шпинели LiMn_2O_4 оказалась более чем

Таблица 1 / Table 1

Характеристика синтезированных образцов литий-марганцевой шпинели
 Characteristics of synthesized lithium-manganese spinel samples

Номинальный состав	Результаты РСА			Удельная поверхность (по методу ВЕТ), $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	
	Фазовый состав		Группа симметрии		
	Соединение	Содержание, мас. %			
LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	~100	$Fd-3m$	8.2272(6)	1.53 ± 0.05
$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$	LiMn_2O_4 Li_2MnO_3 MnO_2	97 3 Следы	$Fd-3m$ $C2/c$	8.2136(4)	0.93 ± 0.05
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$	LiMn_2O_4 Li_2MnO_3 MnO_2	93 7 Следы	$Fd-3m$ $C2/c$	8.2141(5)	0.93 ± 0.06

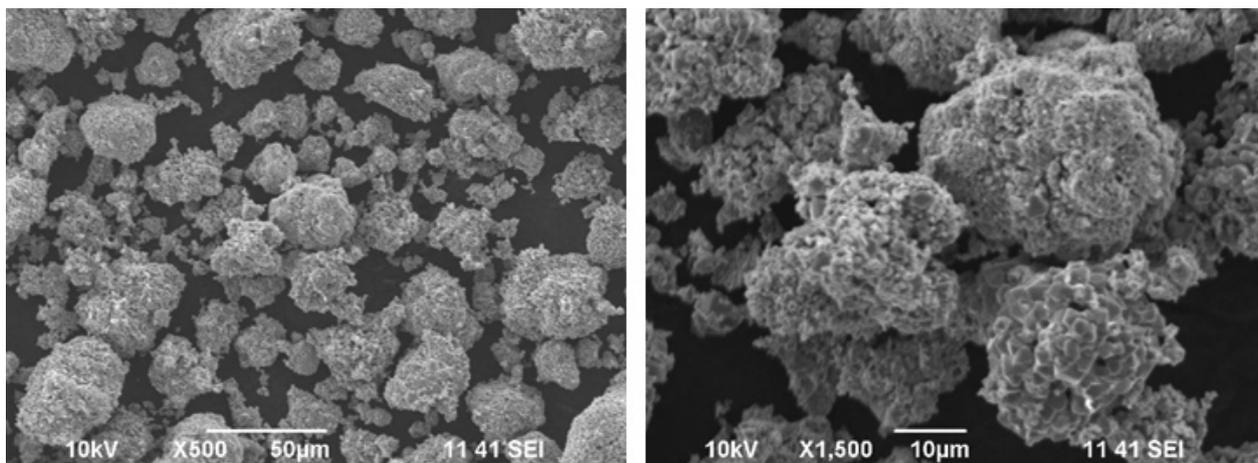
в полтора раза больше, чем у обоих образцов с избытком лития (см. табл. 1). Можно предположить, что это стало следствием более сильного спекания последних при формировании тройной системы LiMn_2O_4 – Li_2MnO_3 – MnO_2 под влиянием тройной эвтектики, чья температура должна быть ниже температуры плавления исходных оксидов.

Электронные микрофотографии синтезированных образцов приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что все порошки представляют собой овальные агломераты с доминирующим размером менее 10–30 мкм, имеющие поры и каналы. При этом агломераты LiMn_2O_4 представляются несколько более «рыхлыми», чем агломераты шпинелей с избыточным содержанием лития.

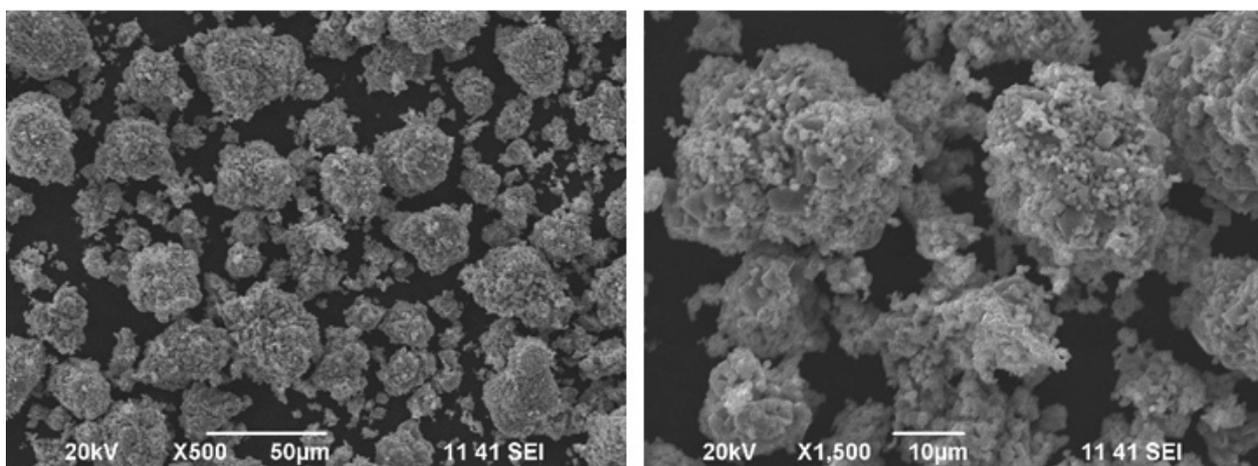
Циклирование электрохимических ячеек проводили при комнатной температуре по методике, описанной в разделе 1 данной статьи. На рис. 5 приведены примеры гальваностатических зарядно-разрядных кривых для ячеек $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}/\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ и $\text{Li}/\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$, полученных в первом и втором формировочных циклах и далее в 149-м и 299-м серийных циклах. Можно видеть, что форма зарядных и разрядных кривых у литий-марганцевой шпинели стехиометрического состава LiMn_2O_4 типична для этого материала и сохраняется в ходе циклирования (рис. 5, а): на всех кри-

вых присутствуют два характерных участка с небольшим наклоном (плато), разделённые ступенькой ~150 мВ в области состава $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Это отвечает двухстадийному процессу интеркаляции/деинтеркаляции лития, протекающему через фазовые переходы первого рода по схеме $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \lambda\text{-Mn}_2\text{O}_3$ в соответствии с фазовой диаграммой [21]. В отличие от LiMn_2O_4 , зарядно-разрядные кривые образцов $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (рис. 5, б) и $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (рис. 5, в) имеют сглаженную форму с едва заметными перегибами, однако рабочий потенциал электрода при этом практически не изменяется. Сглаживание гальваностатических кривых, по-видимому, типично для литий-марганцевой шпинели с избыточным содержанием лития: аналогичные зависимости приведены в работах [15, 17, 22] без обсуждения возможных причин (их выяснение выходит за рамки данного исследования). Начальная удельная ёмкость образцов LiMn_2O_4 и $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (табл. 2) укладывается в диапазон типичных для литий-марганцевой шпинели практических значений 100–120 $\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [2, 5] и хорошо согласуется с результатами работ [15, 16, 18, 19, 23, 24], тогда как у образца $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ она заметно ниже.

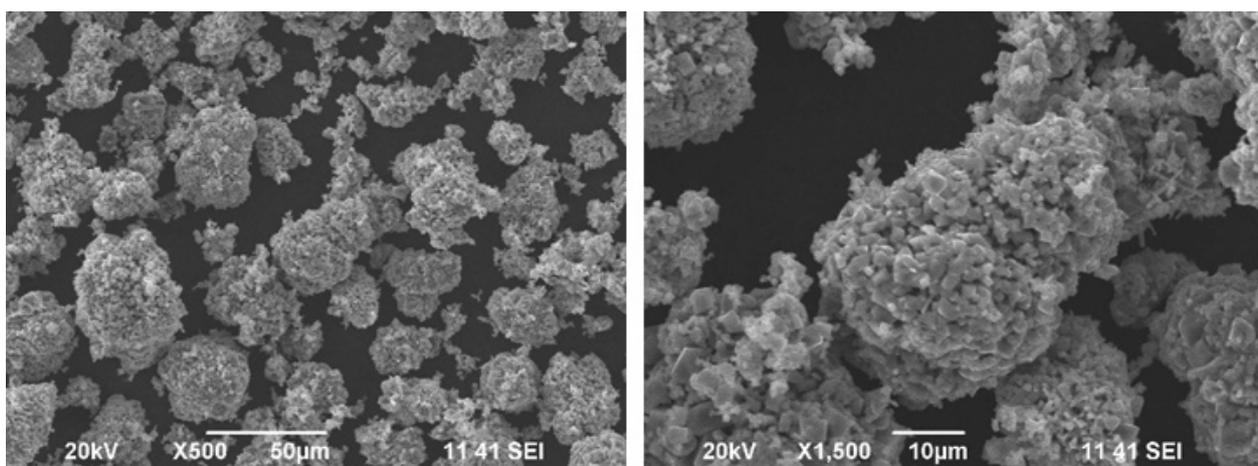
Результаты электрохимических испытаний суммированы в табл. 2 и на рис. 6, где



a/a



б/б



в/в

Рис. 4. Электронные микрофотографии порошков LiMn_2O_4 (а), $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (97 : 3) (номинальный состав $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_2\text{O}_4$) (б) и $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (93 : 7) (номинальный состав $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$) (в)

Рис. 4. SEM images of the powders LiMn_2O_4 (a), $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (97 : 3) (nominal composition $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_2\text{O}_4$) (b) and $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (93 : 7) (nominal composition $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$) (c)

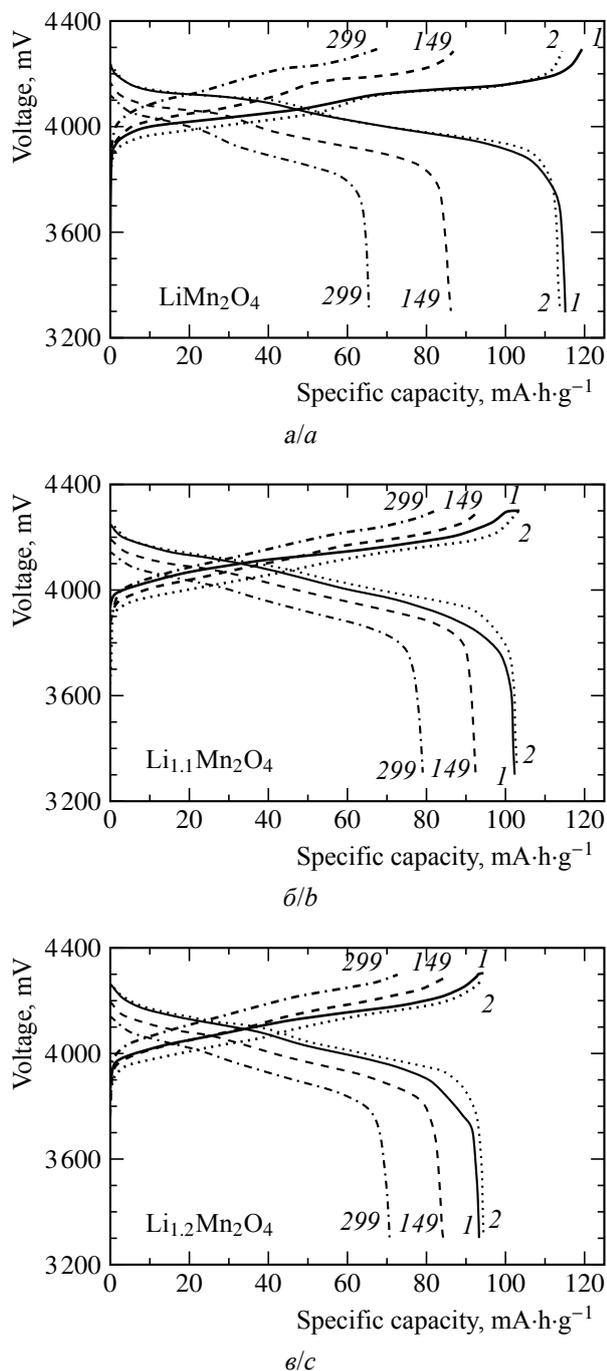


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые ячеек $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (а), $\text{Li}/\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (б) и $\text{Li}/\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (в) для 1-го и 2-го формировочных циклов при нормированном токе $C/6$ и 149-го и 299-го циклов при нормированном токе $C/2$ в диапазоне потенциалов 3.3–4.3 В относительно Li^0/Li^+

Fig. 5. Charge-discharge curves of the 1st and 2nd formation cycles at the $C/6$ rate and the 149th and 299th cycles at the $C/2$ rate for the cells $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (a), $\text{Li}/\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (b) и $\text{Li}/\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (c) in the voltage range of 3.3–4.3 V vs. Li^0/Li^+

представлены значения для контрольных циклов. Как видно из приведенных данных, наименьшую устойчивость к циклированию показал образец литий-марганцевой шпинели стехиометрического состава: разрядная ёмкость двух ячеек из четырёх после 250 циклов упала ниже предела в 70%, и далее их не циклировали. Намного более стабильными оказались образцы литий-марганцевой шпинели, содержащие избыточный литий: заметные расхождения между кривыми зависимости разрядной ёмкости от номера цикла и одновременно заметное падение ёмкости проявились только после 200 (номинальный состав $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$) и 250 (номинальный состав $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$) зарядно-разрядных циклов (см. рис. 5). При этом на более коротком отрезке циклирования (150 циклов) сохранность разрядной ёмкости у обоих композитных

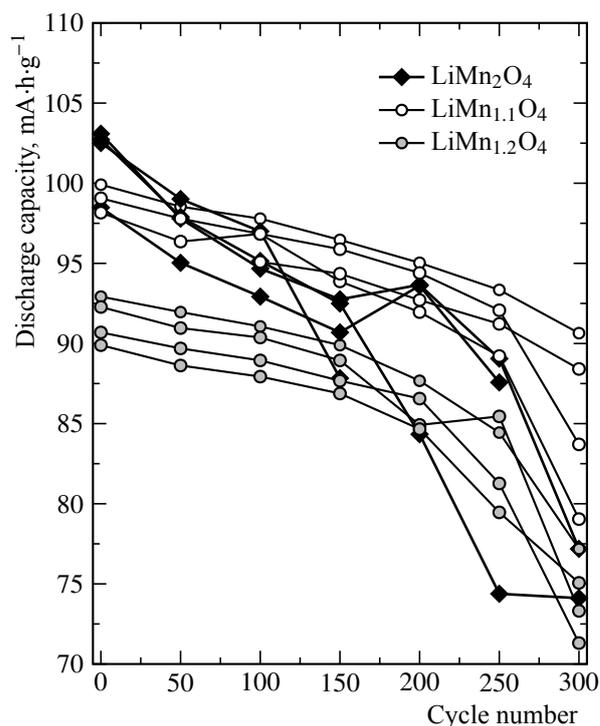


Рис. 6. Зависимость удельной разрядной ёмкости LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ и $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ от номера цикла (циклирование относительно металлического лития, измерения выполнены в четырех параллелях)

Fig. 6. Dependence of discharge capacity as a function of cycle number for LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (cycled vs. lithium metal; the measurements were made in four parallels)

Таблица 2 / Table 2

Электрохимические характеристики ячеек с положительным электродом из литий-марганцевой шпинели (данные для контрольных циклов)

Electrochemical characteristics of the cells with a positive electrode made of lithium-manganese spinel (the data for control cycles)

Номинальный состав	Разрядная ёмкость, $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$				Кулоновская эффективность, %			Сохранность ёмкости, %	
	Формировочный цикл	0-й цикл	150-й цикл	300-й цикл	0-й цикл	150-й цикл	300-й цикл	150-й цикл	300-й цикл
LiMn_2O_4	113.7	103.0	92.4	77.3	98	95	90	90	75
	112.5	102.7	92.7	74.1	99	94	94	90	72
	109.7	98.5	90.7	–	97	96	–	92	–
	114.6	102.5	87.9	–	97	95	–	86	–
$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$	102.4	99.0	95.9	83.7	98	95	88	97	85
	101.0	97.6	93.9	79.0	98	94	89	96	81
	102.9	99.9	96.5	90.6	98	95	90	97	91
	102.8	98.2	94.3	88.4	98	95	88	96	90
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$	94.4	92.9	89.9	77.2	100	97	93	97	83
	93.4	92.3	89.0	73.4	100	96	92	96	80
	92.0	90.7	87.7	71.3	100	97	91	97	79
	90.8	89.9	86.9	75.0	96	88	90	97	83

образцов шпинели достигала 96–97%. Изменение кулоновской эффективности в ходе длительного циклирования не было катастрофическим: она плавно снизилась от 96–100% в «нулевом» контрольном цикле до 94–97% в 150-м и до 88–94% в 300-м циклах (табл. 2).

Таким образом, из трёх изученных образцов наибольшей электрохимической стабильностью обладает шпинель с избытком лития номинального состава $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$, которая в действительности представляет собой композит $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (97 : 3) с примесью следовых количеств MnO_2 . При отсутствии небольшого количества электрохимически неактивных шпинелей несколько снижает начальную удельную ёмкость (см. рис. 5 и табл. 2), но обеспечивает более высокую сохранность ёмкости при длительном циклировании.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. Согласно [23–26] наличие в поверхностном слое гранул литий-марганцевой шпинели ионов Mn^{4+} в составе соединения Li_2MnO_3 или

других неустановленных аморфизованных фаз подавляет диспропорционирование поверхностных ионов Mn^{3+} . Кроме того, поверхностный слой Li_2MnO_3 уменьшает площадь прямого контакта между литий-марганцевой шпинелью и раствором электролита, снижая растворение ионов Mn^{2+} и стабилизируя структуру LiMn_2O_4 . Как результат, значительно улучшается циклируемость литий-марганцевой шпинели. Стабилизирующее действие на LiMn_2O_4 оказывает и фаза $\alpha\text{-MnO}_2$ в виде нанокompозита [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгеновской дифракции установлено, что при твердофазном синтезе литий-марганцевой шпинели с избытком лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ были получены композиты состава $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (97 : 3, мас.%) для $x = 0.1$ и $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (93 : 7, мас.%) для $x = 0.2$, содержащие также следовые количества MnO_2 . Удельная поверхность этих образцов оказалась в 16 раз меньше, чем у синтезированной в тех же

условиях стехиометрической литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4 при одинаковых размерах агломератов за счёт их более плотной структуры. Наилучшую устойчивость к циклированию продемонстриро-

вал композитный материал, содержащий 3 мас.% Li_2MnO_3 ($x = 0.1$), сохранивший 80–90% от начальной удельной ёмкости после 300 циклов, а наихудшую – однофазный LiMn_2O_4 (менее 70–75%).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твёрдого тела УрО РАН (№ АААА-А19-119031890026-6 и № АААА-А19-119102990044-6).

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was carried out in accordance with the state assignment for the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (No. АААА-А19-119031890026-6 and АААА-А19-119102990044-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добровольский Ю. А., Бушкова О. В., Астафьев Е. А., Евщик Е. Ю., Каюмов Р. Р., Корчун А. В., Дрожжин О. В. Литий-ионные аккумуляторы для электротранспорта. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2019. 110 с.
2. Blomgren G. E. The development and future of lithium ion batteries // J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164, № 1. P. A5019–A5025. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>
3. Schmich R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries // Nat. Energy. 2018. Vol. 3, № 4. P. 267–278. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
4. Julien C. M., Mauger A., Zaghib K., Groult H. Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries // Inorganics. 2014. Vol. 20. P. 132–154. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics2010132>
5. Mauger A., Julien C. M. Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable? // Ionics. 2017. Vol. 23, № 8. P. 1933–1947. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2177-8>
6. Whittingham M. S. Lithium batteries and cathode materials // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, № 10. P. 4271–4302. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
7. Bruce P. G. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179, № 21–26. P. 752–760. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.095>
8. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // Mater. Today. 2015. Vol. 18, № 5. P. 252–264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
9. Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novák P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries // Adv. Mater. 1998. Vol. 10, № 10. P. 725–763. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z)
10. Daniel C., Mohanty D., Li J., Wood D. L. Cathode materials review // AIP Conf. Proc. 2014. Vol. 1597. P. 26–43. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4878478>
11. Sheth J., Karan N. K., Abraham D. P., Nguyen C. C., Lucht B. L., Sheldon B. W., Guduru P. R. In situ stress evolution in $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ thin films during electrochemical cycling in Li-ion cells // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163, № 13. P. A2524–A2530. DOI: <https://doi.org/10.1492.0161613jes>
12. Ledwaba R. S., Sayle D. C., Ngoepe P. E. Atomistic simulation and characterisation of spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles // ACS Appl. Energy Mater. 2020. Vol. 3, № 2. P. 1429–1438. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01870>
13. Shibiri B., Ledwaba R. S., Ngoepe P. E. Discharge induced structural variation of simulated bulk $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) // Opt. Mater. 2019. Vol. 92. P. 67–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.050>
14. Tarascon J. M., Guyomard D. Li Metal-free rechargeable batteries based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and carbon anodes // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138, № 10. P. 2864–2868. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2085331>
15. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. LiMn_2O_4 cathode doped with excess lithium and synthesized by co-precipitation for Li-ion batteries // J. Power Sources. 2003. Vol. 115. P. 110–118. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(02\)00616-x](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(02)00616-x)
16. Li B., Chen M., Bai H., Huang X., Guo J. Synthesis, characterization and electrochemical properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinels prepared by solution combustion synthesis // Adv. Mater. Res. 2013. Vol. 652–654. P. 891–895. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AM-R.652-654.891>
17. Tarascon J. M., Guyomard D., Baker G. L. An update of the Li metal-free rechargeable battery based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathodes and carbon anodes // J. Power Sources. 1993. Vol. 44, № 1–3. P. 689–700. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80220-J](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80220-J)

18. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. Microstructure and electrochemical properties of LBO-coated Li-excess $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode material at elevated temperature for Li-ion battery // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51. P. 3645–3651. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.018>
19. Wang Y., Nishiuchi S., Kuroki T., Yamasaki N., Takikawa S., Bignall G. Hydrothermal synthesis of spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ as cathode material for rechargeable lithium battery // *Int. J. High Pressure Res.* 2001. Vol. 20. P. 299–305. DOI: <https://doi.org/10.1080/08957950108206177>
20. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B*. 1993. Vol. 192, № 1–2. P. 55–69. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-1)
21. Julien C., Mauger A., Vijn A., Zaghbi K. *Lithium Batteries: Science and Technology*. New York, etc.: Springer, 2016. P. 175–180.
22. Jiao F., Bao J., Hill A. H., Bruce P. G. Synthesis of ordered mesoporous Li–Mn–O spinel as a positive electrode for rechargeable lithium batteries // *Angew. Chem.* 2008. Vol. 120. P. 9857–9862. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200803431>
23. Han C.-G., Zhu C., Saito G., Akiyama T. Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 surface-modified by a Mn^{4+} -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 209. P. 225–234. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.075>
24. Reddy K. S., Gangaja B., Nair S. V., Santhanagopalan D. Mn^{4+} rich surface enabled elevated temperature and full-cell cycling performance of LiMn_2O_4 cathode material // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 250. P. 359–367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.054>
25. Yu H., Dong X., Pang Y., Wang Y., Xia Y. High power lithium-ion battery based on spinel cathode and hard carbon anode // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 228. P. 251–258. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.096>
26. Xiong L., Xu Y., Tao T., Song J., Goodenough J. B. Excellent stability of spinel LiMn_2O_4 -based composites for lithium ion batteries // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 24563–24568. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2JM34717B>
27. Komaba S., Sasaki T., Kumagai N. Preparation and electrochemical performance of composite oxide of alpha manganese dioxide and Li–Mn–O spinel // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. P. 2297–2305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.056>

REFERENCES

1. Dobrovolsky Yu. A., Bushkova O. V., Astaf'ev E. A., Evshchik E. Yu., Kayumov R. R., Korchun A. V., Drozhzhin O. V. *Litij-ionnyye akkumuljatory dlja jelektrotransporta* [Li-ion batteries for electric vehicle]. Chernogolovka, IPKhF RAN, 2019. 110 p. (in Russian).
2. Blomgren G. E. The development and future of lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 1. P. A5019–A5025. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>
3. Schmich R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, no. 4, pp. 267–278. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
4. Julien C. M., Mauger A., Zaghbi K., Groult H. Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries. *Inorganics*, 2014, vol. 20, pp. 132–154. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics2010132>
5. Mauger A., Julien C. M. Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable? *Ionics*, 2017, vol. 23, no. 8, pp. 1933–1947. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2177-8>
6. Whittingham M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4302. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
7. Bruce P. G. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, no. 21–26, pp. 752–760. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.095>
8. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today*, 2015, vol. 18, no. 5, pp. 252–264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
9. Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novák P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.*, 1998, vol. 10, no. 10, pp. 725–763. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z)
10. Daniel C., Mohanty D., Li J., Wood D. L. Cathode materials review. *AIP Conf. Proc.*, 2014, vol. 1597, pp. 26–43. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4878478>
11. Sheth J., Karan N. K., Abraham D. P., Nguyen C. C., Lucht B. L., Sheldon B. W., Guduru P. R. *In situ* stress evolution in $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ thin films during electrochemical cycling in Li-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 13. P. A2524–A2530. DOI: <https://doi.org/10.1492/0161613jes>
12. Ledwaba R. S., Sayle D. C., Ngoepe P. E. Atomistic simulation and characterisation of spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, no. 2, pp. 1429–1438. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01870>
13. Shibiri B., Ledwaba R. S., Ngoepe P. E. Discharge induced structural variation of simulated bulk $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). *Opt. Mater.*, 2019, vol. 92,

pp. 67–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.050>

14. Tarascon J. M., Guyomard D. Li Metal-free rechargeable batteries based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and carbon anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, no. 10, pp. 2864–2868. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2085331>

15. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. LiMn_2O_4 cathode doped with excess lithium and synthesized by co-precipitation for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 115, pp. 110–118. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(02\)00616-x](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(02)00616-x)

16. Li B., Chen M., Bai H., Huang X., Guo J. Synthesis, characterization and electrochemical properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinels prepared by solution combustion synthesis. *Adv. Mater. Res.*, 2013, vol. 652–654, pp. 891–895. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AM~R.652-654.891>

17. Tarascon J. M., Guyomard D., Baker G. L. An update of the Li metal-free rechargeable battery based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathodes and carbon anodes. *J. Power Sources*, 1993, vol. 44, no. 1–3, pp. 689–700. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80220-J](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80220-J)

18. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. Microstructure and electrochemical properties of LBO-coated Li-excess $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode material at elevated temperature for Li-ion battery. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, pp. 3645–3651. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.018>

19. Wang Y., Nishiuchi S., Kuroki T., Yamasaki N., Takikawa S., Bignall G. Hydrothermal synthesis of spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ as cathode material for rechargeable lithium battery. *Int. J. High Pressure Res.*, 2001, vol. 20, pp. 299–305. DOI: <https://doi.org/10.1080/08957950108206177>

20. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder

diffraction. *Physica B*, 1993, vol. 192, no. 1–2, pp. 55–69. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)

21. Julien C., Mauger A., Vijn A., Zaghbi K. *Lithium Batteries: Science and Technology*. New York, etc., Springer, 2016, pp. 175–180.

22. Jiao F., Bao J., Hill A. H., Bruce P. G. Synthesis of ordered mesoporous Li–Mn–O spinel as a positive electrode for rechargeable lithium batteries. *Angew. Chem.*, 2008, vol. 120, pp. 9857–9862. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200803431>

23. Han C.-G., Zhu C., Saito G., Akiyama T. Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 surface-modified by a Mn^{4+} -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, pp. 225–234. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.075>

24. Reddy K. S., Gangaja B., Nair S. V., Santhanagopalan D. Mn^{4+} rich surface enabled elevated temperature and full-cell cycling performance of LiMn_2O_4 cathode material. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 250, pp. 359–367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.054>

25. Yu H., Dong X., Pang Y., Wang Y., Xia Y. High power lithium-ion battery based on spinel cathode and hard carbon anode. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 228, pp. 251–258. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.096>

26. Xiong L., Xu Y., Tao T., Song J., Goodenough J. B. Excellent stability of spinel LiMn_2O_4 -based composites for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 24563–24568. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2JM34717B>

27. Komaba S., Sasaki T., Kumagai N. Preparation and electrochemical performance of composite oxide of alpha manganese dioxide and Li–Mn–O spinel. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 2297–2305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.056>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Журавлев Виктор Дмитриевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии соединений редкоземельных элементов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел.: 8(343) 374-50-05, e-mail: zhvd@ihim.uran.ru

Щеколдин Сергей Иванович – кандидат технических наук, начальник лаборатории технических и перспективных материалов, ПАО «Сатурн», Краснодар. Служебный тел. 8(861) 252-39-43, e-mail: sishch7@rambler.ru

Андрюшин Станислав Евгеньевич – инженер-технолог ПАО «Сатурн», Краснодар. Служебный тел. 8(861) 252-39-43, e-mail: fenwo@yandex.ru

Шерстобитова Елена Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований вещества, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел.: 8(343) 378-35-59, e-mail: sherl@imp.uran.ru

Нефедова Ксения Валерьевна – научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел.: 8(343)362-30-79, e-mail: nefedova@ihim.uran.ru

Бушкова Ольга Викторовна – доктор химических наук, заведующий лабораторией перспективных функциональных материалов для химических источников тока, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел.: 8(343)362-30-36, e-mail: ovbushkova@rambler.ru

Библиографическое описание статьи

Журавлев В. Д., Щеколдин С. И., Андрюшин С. Е., Шерстобитова Е. А., Нefeldова К. В., Бушкова О. В. Электрохимические характеристики и фазовый состав литий-марганцевой шпинели с избытком лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 3. С. 157–170. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>

For citation

Zhuravlev V. D., Shchekoldin S. I., Andrjushin S. E., Sherstobitova E. A., Nefedova K. V., Bushkova O. V. Electrochemical Characteristics and Phase Composition of Lithium-Manganese Oxide Spinel with Excess Lithium $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp.157–170 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>

Редактор *Т. А. Трубникова*
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*
Технический редактор *Т. А. Трубникова*
Корректор *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 25.09.2020. Подписано в свет 30.09.2020. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 7.00 (7.50). Тираж 500. Заказ 78-Т. Цена свободная.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 0003