

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

2017

ТОМ 17 № 3

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 17 № 3 2017

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical energetics
Volume 17 no. 3 2017

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

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

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

канд. хим. наук, доц. *М. М. Бурашникова* (Россия)

Редакционная коллегия:

д-р хим. наук, проф. *В. З. Барсуков* (Украина)
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)
д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)
канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)
д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)
д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)
д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)
д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)
д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)
д-р хим. наук, проф. *А. Л. Львов* (Россия)
академик Болгарской Академии наук,
проф. *Д. Павлов* (Болгария)
д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)
д-р техн. наук, проф. *А. И. Финаенов* (Россия)
д-р хим. наук, чл.-кор. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

Editor-in-Chief

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

Deputy Editors-in-Chief

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

Executive Secretary

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

Editorial Board:

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vyacheslav Z. Barsukov* (Ukraine)
Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Vol'fkovich* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterman* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovolskii* (Russia)
Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Arlen L. L'vov* (Russia)
Professor *Detchko Pavlov* (Bulgaria)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Alexander I. Finaenov* (Russia)
Corresponding member of RAS, Dr. Sci. (Chem.)
Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

Адрес учредителя, издателя и редакции:

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83
Саратовский университет, Институт химии
Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»
Тел. +7-8452-516413
<http://energetica.sgu.ru>
e-mail: info@energetica.sgu.ru, burashnikova_mm@mail.ru

Address for Correspondence:

83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia
Saratov State University, Institute of Chemistry
Editorial Office «Electrochemical energetics»
Tel. +7-8452-516413
<http://energetica.sgu.ru>
e-mail: info@energetica.sgu.ru, burashnikova_mm@mail.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

2017

Том 17 № 3

Научный журнал

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 05.14.00 – энергетика, 05.17.00 – химическая технология, 02.00.00 – химические науки)

СОДЕРЖАНИЕ

*Шкреба Е. В., Елисеева С. Н.,
Апраксин Р. В., Кондратьев В. В.*

Исследование электрохимических свойств электродов на основе титаната лития с проводящим полимерным связующим **123**

*Фатеев С. А., Пуцылов И. А.,
Смирнов С. Е., Фомин Д. В.*
Литий-фторуглеродный источник тока для гастроскопии **135**

*Щербинина О. Н., Мурзагалиев А. Н.,
Попова С. С.*

Активация процесса катодного синтеза кальциевых анодов в апротонных растворах солей кальция различного анионного состава **143**

Прохоров И. Ю.
Механизмы протонной проводимости в высокоизбирательных мембранах с гранулированным донором **159**

ISSN (Online) 1680-9505

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

*Shkreba E. V., Eliseeva S. N., Apraksin R. V.,
Kondratiev V. V.*

The Study of Electrochemical Properties of
Lithium Titanate Based Electrodes with
Conducting Polymer Binder

123

*Fateev S. A., Putsylov I. A., Smirnov S. E.,
Fomin D. V.*

Lithium-fluorocarbon Power Source for
Gastroscopy

135

*Scherbinina O. N., Mursagaliev A. N.,
Popova S. S.*

Activation of the Process of Cathode
Synthesis of Calcium Anodes in Aprotic
Solutions of Calcium Salts of Various Anion
Composition

143

Prokhorov I. Yu.

Mechanisms of Protonic Conductivity in
Highly Selective Membranes Containing
Granulated Donor

159

ISSN (Online) 1680-9505

The URL of the electronic version of the journal is:
<http://energetica.sgu.ru/>

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

УДК 541.136

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ С ПРОВОДЯЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Е. В. Шкреба, С. Н. Елисеева[✉], Р. В. Апраксин, В. В. Кондратьев

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

[✉] E-mail: svetlana.eliseeva@spbu.ru

Поступила в редакцию 12.09.2017 г.

Проведено исследование возможностей улучшения функциональных свойств анодного материала на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ за счёт модификации проводящим полимерным связующим. Электрохимические свойства анодного материала, модифицированного проводящим полимером, изучены методом циклической вольтамперометрии. Показано, что использование проводящего полимера поли-3,4-этилендиокситиофена/полистиролсульфоната с добавкой карбоксиметилцеллюлозы в качестве связующего приводит к повышению удельной ёмкости на 14 % по сравнению со стандартным составом на основе традиционного связующего поливинилиденфторида. Исследование морфологии методом сканирующей электронной спектроскопии показало сохранение компактной структуры для анодного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с водным комбинированным PEDOT:PSS/CMC связующим после 100 циклов заряда-разряда.

Ключевые слова: титанат лития, PEDOT:PSS, литий-ионные аккумуляторы, циклическая вольтамперометрия, СЭМ.

THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF LITHIUM TITANATE BASED ELECTRODES WITH CONDUCTING POLYMER BINDER

Ekaterina V. Shkreba, ORCID: 0000-0002-1175-8007, sunny-cat27@mail.ru
Svetlan N. Eliseeva[✉], ORCID: 0000-0003-2015-2151, svetlana.eliseeva@spbu.ru
Rostisla V. Apraksin, ORCID: 0000-0002-4463-7367, apraksinchem@gmail.com
Veniamin V. Kondratiev, ORCID: 0000-0002-9640-3765, vkondratiev@mail.ru

St. Petersburg State University, Institute of Chemistry
7/9 Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034, Russia

Received 12.09.2017

The study of new anode material based on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and conducting polymer binder have been performed with use of cyclic voltammetry method. It was shown, that modified composition of anode material has superior properties in comparison with standard composition with PVDF in term of higher specific capacity and kinetic of charge transfer properties. Using of PEDOT:PSS/CMC binder allow to increase of specific capacity up to 14%. SEM-investigations of morphology of material shows the good adhesion to Al substrate and good binder properties of conducting polymers.

Key words: lithium titanate, PEDOT:PSS, Li-ion batteries, cyclic voltammetry, SEM.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-3-123-134

ВВЕДЕНИЕ

Разработки новых материалов для эффективного накопления и хранения энергии относятся к числу приоритетных задач в современной электрохимии. Наиболее эффективными автономными источниками тока являются литий-ионные аккумуляторы, об-

ладающие достаточно высокой плотностью энергии и мощностью, что нашло широкое распространение для питания портативной и мобильной электроники, аккумуляторных электроинструментов, бытовой техники и многих других приложений. Однако для более эффективного применения литий-ионных аккумуляторов в других прило-

жениях, в частности, в электротранспорте и специальной военной технике, требуются более мощные источники тока, что можно достигнуть, совершенствуя имеющиеся или разрабатывая новые энергозапасующие материалы [1–3].

На сегодняшний день одним из перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов является титанат лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) [4,5]. К числу важных для практического применения свойств $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ относятся: высокая стабильность вследствие очень низкой деформации кристаллической решётки в процессе перезарядки, высокая теоретическая ёмкость ($175 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$), безопасность при эксплуатации и низкая токсичность.

Данные по проводимости и коэффициентам диффузии ионов лития (D_{Li^+}) для материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ заметно варьируются в различных работах [6–9]. Согласно данным в работе [6] электронная проводимость электродного материала на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ составляет от $3 \cdot 10^{-13} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ до $7 \cdot 10^{-9} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Коэффициент диффузии ионов лития в зёрнах $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ варьируется в пределах от 10^{-11} до $10^{-13} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. В работе [7] методом электрохимического импеданса найден коэффициент диффузии лития, равный $3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. В работе [8] обсуждается зависимость величин коэффициента диффузии лития от степени окисления. Величина D_{Li^+} понижается с уменьшением содержания лития от 10^{-11} до $10^{-13} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. В [9] для определения коэффициента диффузии лития в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ использовались разные методы. Методом циклической вольтамперометрии были найдены величины коэффициента диффузии, равные $6.8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$, методом импеданса – от 10^{-10} до $10^{-12} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ (наблюдалось возрастание D_{Li^+} с ростом потенциала от 1.2 до 2.0 В отн. Li^+/Li) и методом потенциостатического титрования – от 10^{-11} до $10^{-12} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. Таким образом, приводимые величины указывают на среднюю ионную проводимость материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, которая может обуславливать недостаточную

эффективность процессов перезарядки при высоких скоростях заряда-разряда материала электрода.

В качестве основных стратегий улучшения кинетики перезарядки анодного материала ранее в литературе было предложено наноструктурирование материала [10–12] и введение в его состав допирующих ионов металлов с целью изменения параметров решётки, способствующих улучшению переноса ионов лития при интеркаляции/деинтеркаляции [13,14]. В последнее время было показано, что высокая скорость перезарядки материала также может быть достигнута за счёт добавки проводящих полимеров в состав электродного материала [15,16]. Ранее авторами статьи [17–19] было показано, что введение поли-3,4-этилендиокситиофен / полистиролсульфоната (PEDOT : PSS) существенно улучшает функциональные свойства некоторых катодных материалов оливинового типа (на основе LiFePO_4 и $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$). Здесь и далее под электродным материалом мы понимаем композицию активного перезаряжаемого вещества с проводящими и связующими добавками (углеродная сажа, связующие материалы или проводящие полимеры).

Модификация электродного материала проводящим полимером может способствовать улучшению электрического контакта между частицами активного материала за счёт обволакивания зёрен активного материала проводящим полимером. Также проводящий полимер способствует улучшению подвода электронов к частицам активного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и создаёт условия для более быстрого протекания процессов перезарядки материала.

Целью данной работы являлось получение композитных электродных материалов на основе титаната лития и поли-3,4-этилендиокситиофен / полистиролсульфоната с карбоксиметилцеллюлозой (далее сокращённо комбинация PEDOT : PSS/CMC), сравнительное исследование электрохимических свойств анодного материала с проводящим полимерным связующим и материа-

ла с использованием традиционного связующего поливинилиденфторида (PVDF). Введение дополнительного связующего карбоксиметилцеллюлозы в состав анодного материала применялось для повышения адгезии смеси к подложке. На основе ранее полученных данных по положительному влиянию проводящей полимерной добавки предполагалось, что модификация состава приведёт как к улучшению ёмкостных свойств материала, так и к более высокой скорости перезарядки материала на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Следует заметить, что PVDF является наиболее широко используемым традиционным связующим для композитных электродов литий-ионных аккумуляторов. Однако для его использования применяется дорогостоящий, высокотоксичный и легко воспламеняющийся растворитель N-метилпирролидон. Поэтому поиск новых связующих и возможная замена PVDF на альтернативные экологически безопасные материалы является одной из актуальных задач исследований в настоящее время.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались коммерчески доступные реагенты: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (далее кратко LTO), размер частиц менее < 200 нм (Aldrich, США), проводящая сажа «SuperP» (CB) (TimcallInc, Бельгия), поливинилиденфторид (PVDF) (Aldrich, США), N-метилпирролидон (NMP) (Aldrich, США), 1,3% водная дисперсия поли-3,4-этилендиокситиофена/полистиролсульфоната (Aldrich, США), карбоксиметилцеллюлоза (CMC) от (MTI, США).

Для приготовления электродов смесь из $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, CB и связующего тщательно перетирала в агатовой ступке до однородного состояния. Массовые соотношения компонентов указаны в таблице. Масса электродов составила около 5 мг, диаметр электродов – 1.5 см.

Для сравнения использовался электрод со стандартным PVDF-связующим состава (80% LTO, 10% PVDF и 10% C). Суспензии

композитных материалов наносили на алюминиевую фольгу, а затем высушивали в вакууме при 80°C в течение 6 часов.

Электрохимические свойства полученных материалов исследовались в двухэлектродных ячейках CR2032, в качестве противоэлектрода использовали литий. В работе все потенциалы приводятся относительно пары Li^+/Li . Ячейки собирались в перчаточном боксе (Omnilab, VAC, США) в атмосфере аргона. В качестве электролита использовали коммерческий электролит TC-E-918 (KHP), а в качестве сепаратора – мембрана Celgard 2325 (США).

Составы исследуемых анодных материалов на основе LTO, %

Compositions of LTO-based anode materials, %

Electrode	LTO	CB	PVDF	PEDOT : PSS	CMC
LTO-1 (traditional)	80	10	10	–	–
LTO-2 (modified)	90	6	–	2	2

Морфология и структура полученных композитных материалов были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (SUPRA 40VP CarlZeiss, Германия) и рентгенофазового анализа (XRD, Bruker-AXS D8 DISCOVER, Германия).

Исследование методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводилось на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT-30 (ECO CHEMIE, Нидерланды) в диапазоне потенциалов от 1.0 до 2.5 В при скоростях развёртки потенциала $0.5\text{--}0.1$ мВ·с⁻¹. Все электрохимические измерения осуществлялись при комнатной температуре ($20\pm 2^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура полученных материалов LTO-1 и LTO-2 была изучена методом рентгенофазового анализа. На рис. 1 представлены дифрактограммы составов LTO-1 и LTO-2 до и после 100 циклов заряда-разряда. Образцы показали дифракционные рентгеновские пики, характерные для структу-

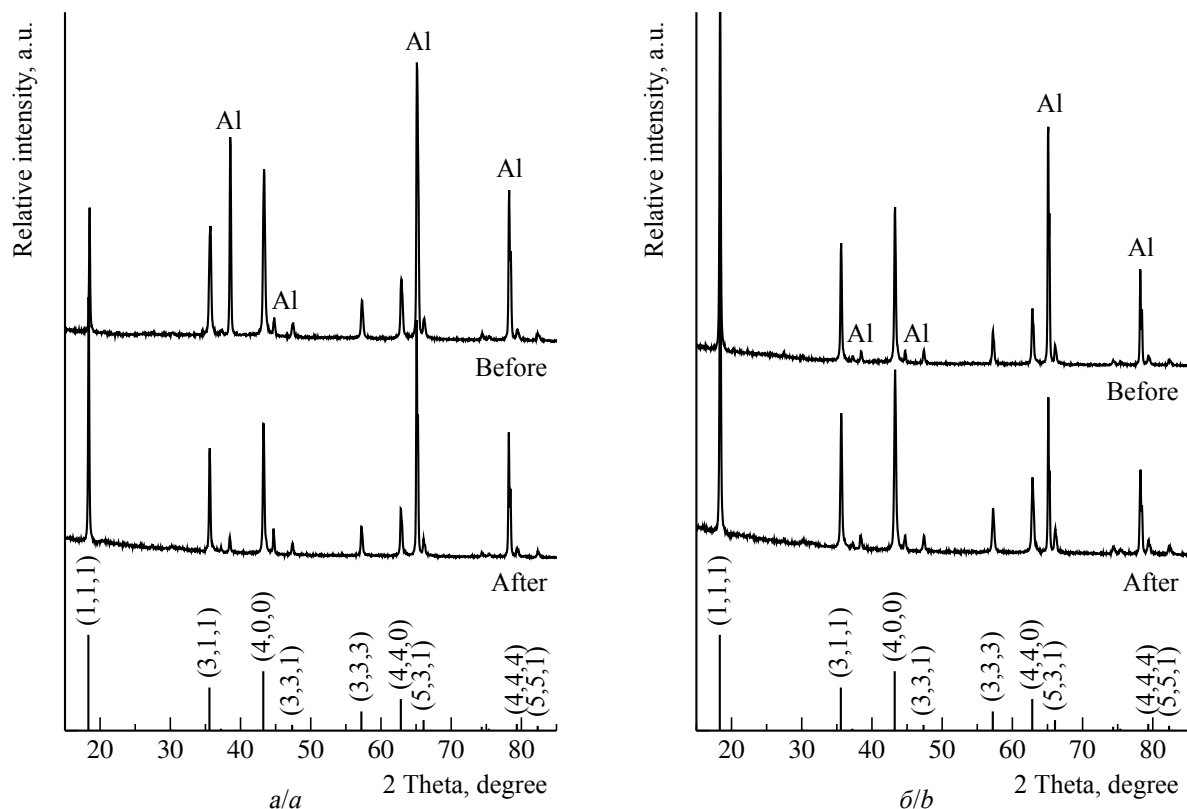


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: *a* – LTO-1; *b* – LTO-2 на Al до и после 100 циклов заряда-разряда
 Fig. 1. XRD patterns of samples: *a* – LTO-1; *b* – LTO-2 on Al as-prepared and after 100 charge-discharge cycles

ры $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, идентифицированные по карте ICDD 00–049–0207. Кроме пиков LTO на рентгенограммах идентифицировались пики материала подложки – алюминия. После длительного заряд-разрядного циклиро-

вания композиты сохранили хорошо кристаллизованную фазу, о чём свидетельствуют резкие дифракционные пики. Так как смещения основных рефлексов или появление новых после 100 циклов заряда-разря-

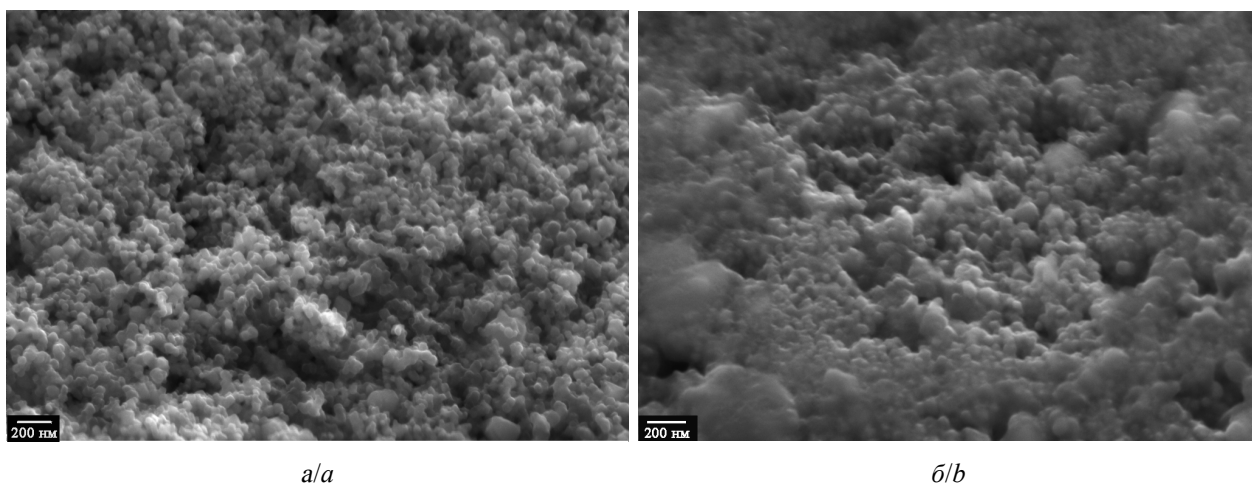


Рис. 2. СЭМ-изображение материалов состава: *a* – LTO-1; *b* – LTO-2
 Fig. 2. SEM images of samples: *a* – LTO-1; *b* – LTO-2

да не наблюдается, можно сделать вывод, что LTO сохраняет свою кристаллическую структуру и новые примесные фазы не образуются.

Морфология полученных материалов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На СЭМ-изображениях для стандартного состава (рис. 2, а) видна зернистая, пористая структура с изолированными друг от друга отдельными частицами.

В случае образцов LTO-2 (рис. 2, б) наблюдается более компактная структура ма-

териала, в которой частицы титаната лития, по-видимому, имеют более плотный контакт с полимерным покрытием.

Из рис. 3 видно, что для электродных материалов обоих составов LTO-1 и LTO-2 наблюдались компактные слои с хорошей адгезией к алюминиевой подложке, толщина которых составила около 25 мкм. Однако на поверхности электродного материала LTO-1 были отмечены трещины после 100 циклов заряда-разряда (рис. 3, б).

На рис. 3 в, г представлено изображение электродного слоя состава LTO-2, модифи-

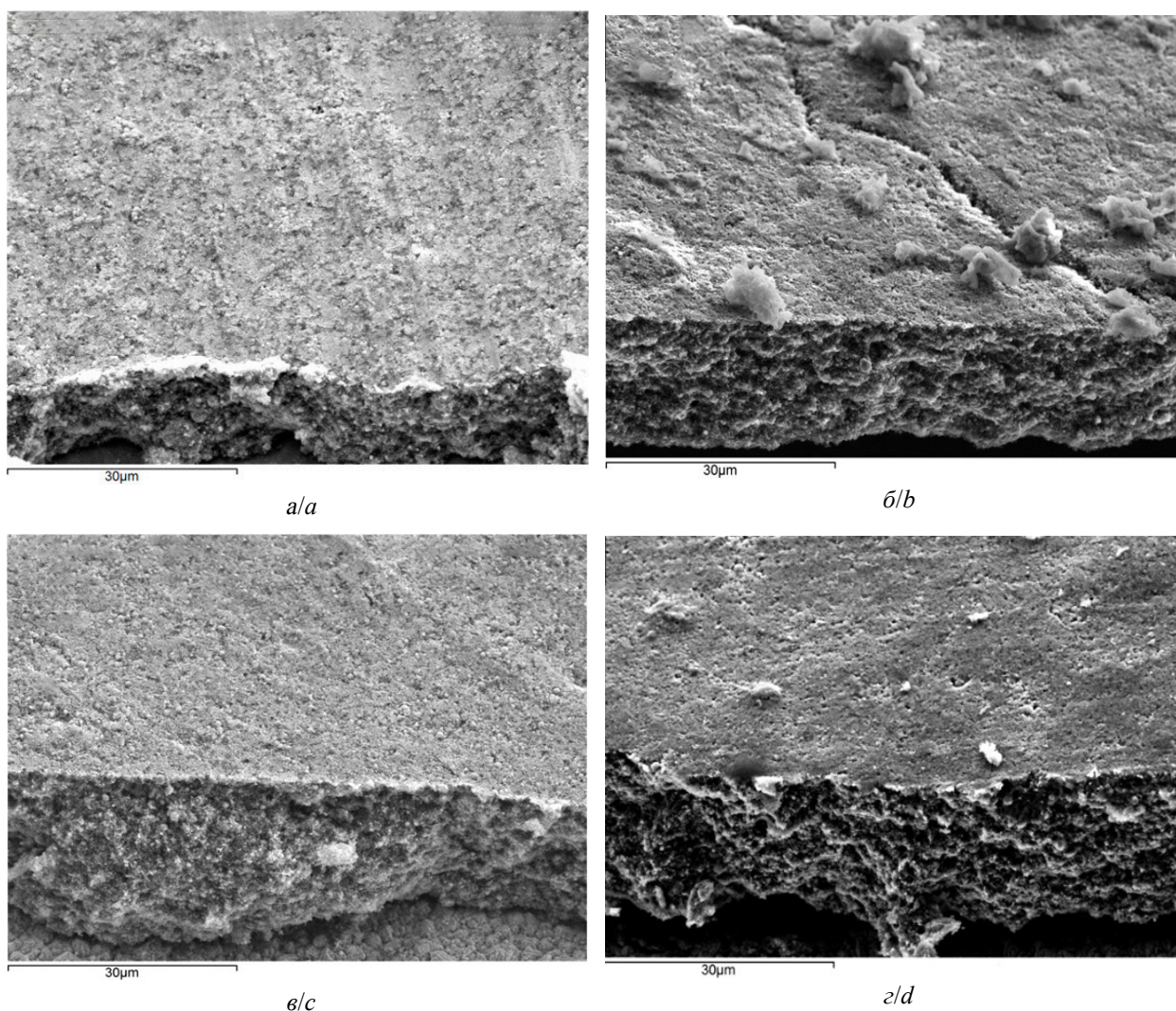


Рис. 3. СЭМ-изображения: анодного материала LTO-1 до (а) и после (б) 100 циклов заряда-разряда; анодного материала LTO-2 до (в) и после (г) 100 циклов заряда-разряда

Fig. 3. SEM images anode material LTO-1 as-prepared (a) and after (b) 100 charge-discharge cycles; anode material LTO-2 as-prepared (c) and after (d) 100 charge-discharge cycles

цированного полимером. Видно, что композитный материал имеет достаточно плотную компактную структуру с хорошей адгезией к токопроводящей подложке, а после циклических испытаний не наблюдается трещин электродного материала. Эти результаты наглядно демонстрируют возможность использования смеси полимерной дисперсии PEDOT:PSS и CMC в качестве связующего для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Следует отметить, что при этом удаётся увеличить содержание активного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на 10% в LTO-2 по сравнению с LTO-1.

Электрохимические свойства полученных анодных материалов исследовали методом циклической вольтамперометрии. На рис. 4 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) электродов LTO-1 и LTO-2.

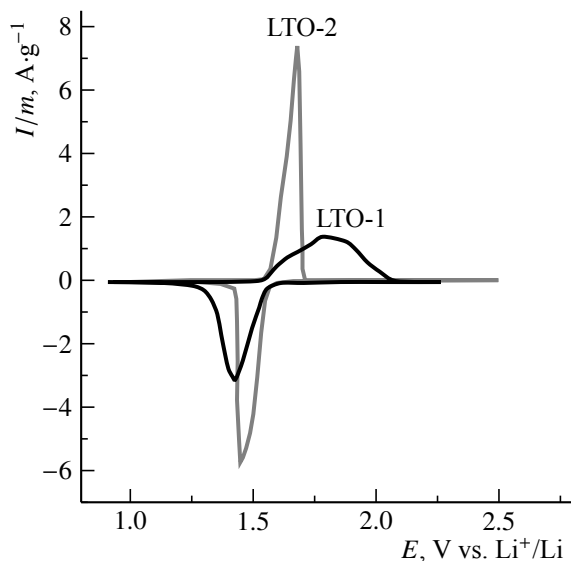
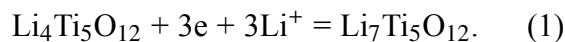


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электродов LTO-1 и LTO-2 при скорости развёртки потенциала $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

Fig. 4. Cyclic voltammograms curves of electrodes LTO-1 and LTO-2 at scan rate $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

При скорости развёртки потенциала $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ наблюдается пара чётко выраженных окислительно-восстановительных пиков для LTO-1 при потенциалах 1.82 и 1.41 В ($\Delta E_p = 0.41 \text{ В}$) и для LTO-2 при потенциалах 1.68 и 1.45 В ($\Delta E_p = 0.23 \text{ В}$). Наблюдаемая пара редокс-пиков обусловлена окислительно-восстановительным переходом $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$

в структуре LTO, сопровождаемым процессом интеркаляции ионов лития:



Обращает на себя внимание резко различная форма пиков на ЦВА-кривых для LTO-1 и LTO-2 (рис. 4), что косвенно указывает на различные условия переноса заряда в рассматриваемых композитных материалах. Катодный пик для LTO-2, расположенный при потенциале 1.45 В, соответствует процессу разряда, в котором ион лития интеркалируется в структуру $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а анодный пик, расположенный при потенциале 1.68 В, соответствует процессу заряда, в котором ион лития деинтеркалируется из $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [20]. Для электрода LTO-2 характерна меньшая разница потенциалов между пиками и большая величина токов пиков по сравнению с LTO-1. Полученные данные указывают на улучшение обратимости электродного процесса при использовании PEDOT:PSS/CMC в качестве связующего (для электрода LTO-2).

На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы электродов LTO с использованием PVDF и PEDOT:PSS и CMC в качестве связующего вещества при различных скоростях развёртки потенциала от 0.1 до $0.5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

При высоких скоростях развёртки потенциала электрода в отличие от катодного пика анодный пик для электрода LTO-1 на основе PVDF имеет растянутую форму, в то время как для электрода LTO-2 на основе PEDOT:PSS/CMC связующего сохраняется симметричная форма катодных и анодных пиков относительно друг друга на ЦВА-кривых, что дополнительно указывает на меньшую кинетическую и омическую поляризацию.

Токи пиков и площади под ЦВА-кривой для обоих исследуемых материалов увеличиваются с увеличением скорости развёртки потенциала. При этом разность потенциалов катодного и анодного пиков возрастает. Из полученных данных видно, что разность потенциалов пиков для составов, модифицированных PEDOT:PSS/

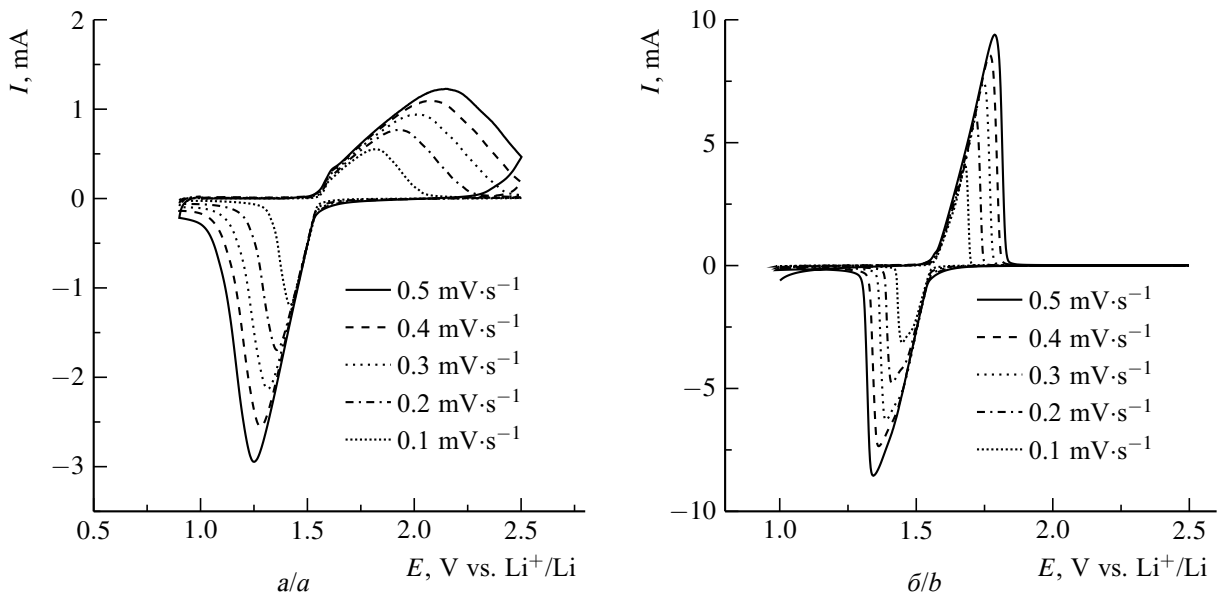


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы: *a* – LTO-1; *b* – LTO-2 электродов при разных скоростях развёртки потенциала электрода

Fig. 5. Cyclic voltammograms curves of electrodes: *a* – LTO-1, *b* – LTO-2 at different scan rates

СМС, во всём диапазоне скоростей развёртки 0.1 до 0.5 мВ·с⁻¹ ниже по сравнению с электродом стандартного состава. Изменение разности потенциалов пиков с ростом скорости развёртки определяется как кинетическими причинами (медленной кинетикой внедрения лития, что приводит к сдвигу потенциала пика с ростом скорости развёртки потенциала в направлении изменения потенциала), так и омическими падениями напряжения в материале. Полученные данные из ЦВА при скоростях развёртки потенциала электрода в диапазоне от 0.1 до 0.5 мВ·с⁻¹ дополнительно указывают на лучшую обратимость электродного процесса при использовании проводящего полимерного связующего.

Анализ зависимости токов пиков от корня квадратного из скорости развёртки потенциала для обоих электродов LTO-1 и LTO-2 показал линейную зависимость (рис. 6).

Для чёткого определения характера лимитирующей стадии электродного процесса зависимости $I_p \sim \nu^{0.5}$ были построены в бислогарифмических координатах (рис. 7).

Как видно из рис. 7, величина тангенса угла наклона зависимости $\lg I_p - \lg \nu$ близ-

ка к 0.5, что характерно для случая диффузионных ограничений процесса интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. Согласно уравнению Рэндлса–Шевчика (2) из наклона линейной зависимости тока пика от квадратного корня из скорости развёртки потенциала можно оценить эффективный коэффициент диффузии ионов лития:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A C_0 D_{Li^+}^{1/2} \nu^{1/2}, \quad (2)$$

где I_p – ток пика Li^+ , n – число электронов, участвующих в редокс-процессе; A – площадь электрода, см²; C_0 – молярная концентрация ионов лития, моль·см⁻³) в титанате лития, D_{Li^+} – коэффициент диффузии ионов лития см²·с⁻¹, ν – скорость развёртки потенциала, В·с⁻¹. Путём сравнения наклонов этих двух прямых (отвечающих катодному процессу, см. рис. 6, *a*), можно сделать вывод, что электрод LTO-2 имеет D_{Li^+} в 7 раз больше по сравнению с LTO-1 для процесса разряда (т. е. для процесса литирования).

Рассматривая причины таких различий коэффициентов диффузии следует дать несколько комментариев по проводимым расчётам. При расчётах коэффициентов

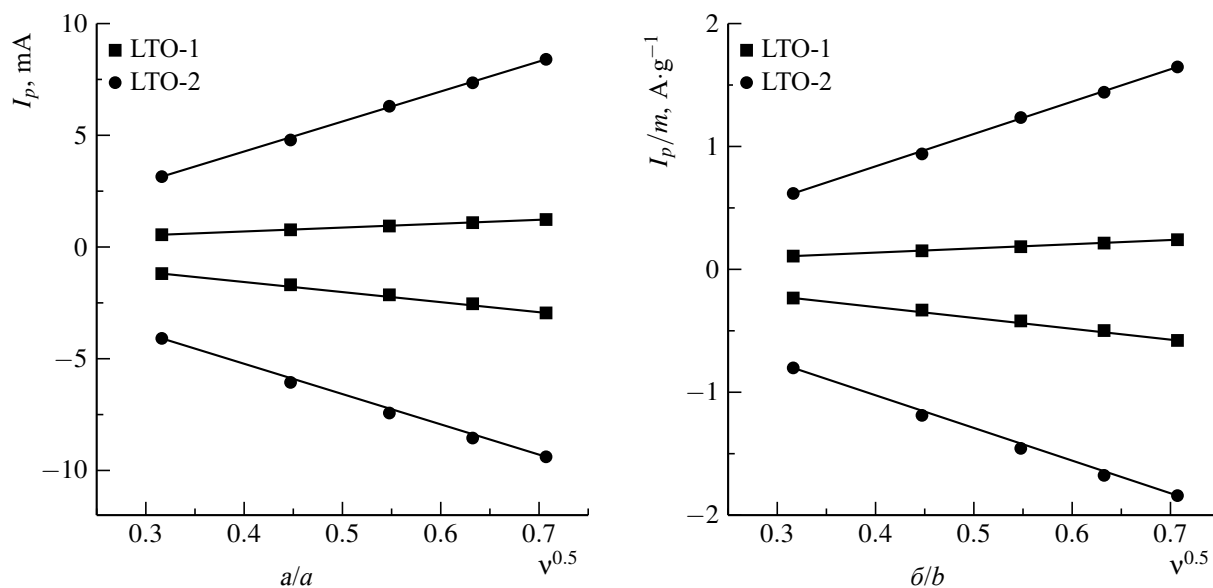


Рис. 6. Зависимости тока (а) и удельного (б) катодных и анодных пиков от корня квадратного из скорости развёртки потенциала

Fig. 6. The dependencies of anode and cathodic peak current (a) and specific current (b) from square root of scan rate

диффузии по уравнению (2) остаётся неясным вопрос об истинной площади поверхности диффузии A , которая, как правило, в большинстве работ принимается равной видимой площади поверхности электрода. Это связано со сложностями оценки истинной площади поверхности диффузии, и данный вопрос не нашёл общепринятого решения на сегодняшний день.

Для оценки возможного влияния разных величин площади поверхности диффузии в образцах электродов LTO-1 и LTO-2 нами были проведены расчёты по исправленным зависимостям токов пиков, нормированных на массу активного материала $Li_4Ti_5O_{12}$, от корня квадратного из скорости развёртки потенциала (см. рис. 6, б).

Можно предположить, что, учитывая статистически одинаковый характер размерного распределения частиц исходного активного компонента $Li_4Ti_5O_{12}$, представление приведённых вольтамперных кривых (см. рис. 4, рис. 6, б) позволяет оценить токи, отнесённые к массе LTO-зёрен, в том же соотношении по величине, что и к истинной площади поверхности (т. е. суммарной по-

верхности всех частиц LTO как активного компонента электрода).

Как показал анализ зависимостей из рис. 6, б величина наклонов зависимостей токов пиков, нормированных на массу, от корня квадратного из скорости развёртки потенциала для электродов LTO-1 и LTO-2 составляют для процесса литирования -1.48 и -2.8 соответственно. Это указывает на сохраняющееся различие в условиях диффузионного переноса лития в исследуемых анодных материалах на основе $Li_4Ti_5O_{12}$. Найденный из полученных зависимостей, исправленных с учётом разных масс активного компонента в составах электродов LTO-1 и LTO-2, эффективный коэффициент диффузии ионов лития для состава LTO-2 получился в 3.6 раза выше по сравнению с таковым для электрода LTO-1. Таким образом, различие в определяемых эффективных коэффициентах диффузии для электродов с разными связующими для LTO-1 и LTO-2 сохраняется.

Поскольку ионная подвижность лития в решётке зёрен титаната лития не должна изменяться под влиянием вводимых в состав материала компонентов (в частности,

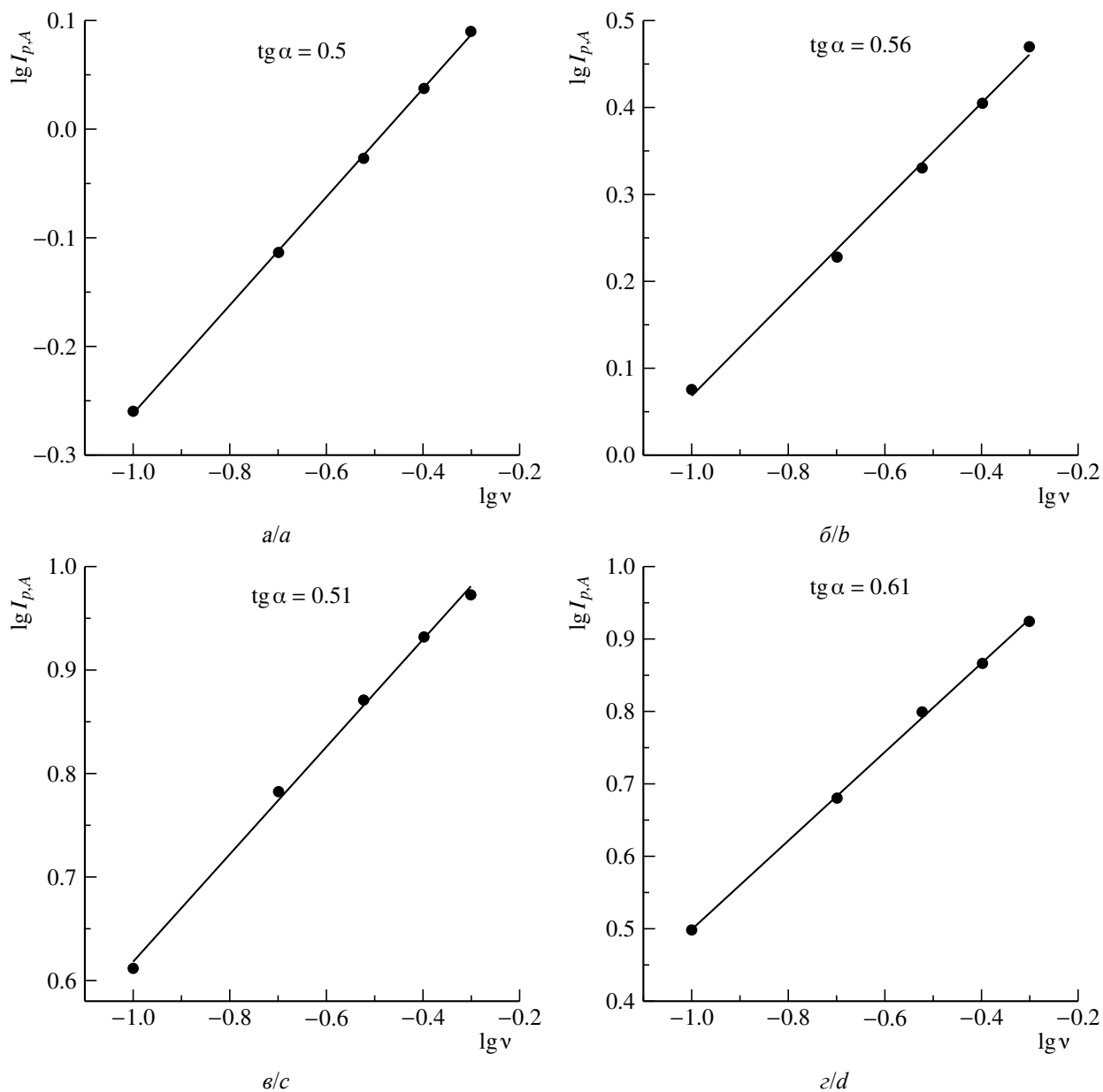


Рис. 7. Зависимости логарифма тока пика от логарифма скорости развёртки потенциала электрода: LTO-1 анодного (а) и катодного (б); LTO-2 анодного (в) и катодного (г) процессов

Fig. 7. The dependencies of anode and cathode logarithmic peak current from square root of scan rate: LTO-1 anode (a) and cathode (b); LTO-2 anode (c) and cathode (d)

связующего), то в качестве рабочей гипотезы для объяснения полученных соотношений величин D_{Li^+} для LTO-1 и LTO-2 можно предположить, что изменение состава и структуры среды, окружающей $Li_4Ti_5O_{12}$ зёрна, может влиять на условия переноса ионов лития к поверхности зёрен активного материала. Это может быть вызвано как

за счёт изменения пористой структуры окружающей среды (углеродная сажа, связующие и проводящие полимеры), в которой располагается электролит, так и за счёт изменения условий переноса в формирующихся на зёрнах активного компонента слоях SEI. Различные по структуре поверхностные слои из продуктов разложения элект-

тролита (LiF и другие компоненты) могут оказаться наиболее важным фактором повышения сопротивления массопереносу в системе.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что замена PVDF связующего на комбинированное PEDOT : PSS/СМС связующее влияет на кинетику заряд-разрядных процессов в материалах на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Однако установление детальных причин такого влияния и проверка выдвинутых предположений требует дополнительных исследований, которые авторы статьи планируют провести в будущем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получен анодный материал на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с водным комбинированным PEDOT : PSS/СМС связующим.

2. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии демонстрируют

сохранение компактной структуры для анодного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с водным комбинированным PEDOT : PSS/СМС связующим после 100 циклов заряда-разряда.

3. Показано, что замена стандартного PVDF связующего на проводящее полимерное связующее позволяет увеличить долю активного компонента $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в составе анодного материала на 10% и увеличить практическую удельную ёмкость материала до 14%.

4. При сопоставлении электрохимического поведения образцов анодных материалов с PEDOT : PSS/СМС-связующим и стандартным PVDF связующим наблюдается различие в кинетике процессов перезарядки. Показано, что замена PVDF-связующего на PEDOT : PSS/СМС улучшает кинетику электрохимического процесса перезарядки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН А. М. Румянцеву и В. В. Жданову за помощь в осуществлении исследований.

Исследования методами сканирующей электронной микроскопией были проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», методом рентгенофазового анализа – использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00457).

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Alexander M. Rumyantsev and Vasilii V. Zhdanov for the assistance.

The authors would like to thank the Center for X-ray Diffraction Methods and the Interdisciplinary Center for Nanotechnology of Research park of Saint-Petersburg State University for providing common SEM and XRS analysis.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-03-00457).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review // *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4. P. 3243–3262.
2. Manthiram A. Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. Vol. 2. P. 176–184.
3. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // *Mater. Today.* 2015. Vol. 18. P. 252–264.

4. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives // *Mater. Sci. Eng. R.* 2015. Vol. 98. P. 1–71.
5. Sandhya C. P., John B., Gouri C. Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: A review // *Ionics* 2014. Vol. 20. P. 601–620.
6. Wang X., Shen L., Li H., Wang J., Dou H., Zhang X. PEDOT coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanorods: Soft che-

mistry approach synthesis and their lithium storage properties // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 129. P. 283–289.

7. Bach S., Pereira-Ramos J., Baffier N. Electrochemical properties of sol-gel $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ // *J. Power Sources*. 1999. Vol. 81–82. P. 273–276.

8. Sun Y.-K., Jung D.-J., Lee Y. S., Nahm K. S. Synthesis and electrochemical characterization of spinel $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Cr}_x\text{Ti}_{(5-2x)/3}]\text{O}_4$ anode materials // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 125. P. 242–245.

9. Rho Y. H., Kanamura K. Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method // *J. Solid State Chem*. 2004. Vol. 177. P. 2094–2100.

10. Liu N., Li W., Pasta M., Cui Y. Nanomaterials for electrochemical energy storage // *Front. Phys*. 2014. Vol. 9. P. 323–350.

11. Xiao L., Chen G., Sun J., Chen D., Xu H., Zheng Y. Facile synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets stacked by ultrathin nanoflakes for high performance lithium ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1. P. 14618–14626.

12. Альвиев X. X. Зависимость ёмкости нанотитаната лития от тока разряда // *Электрохим. энергетика*. 2013. Т. 13, № 4. С. 219–224.

13. Huang S., Wen Z., Zhu X., Lin Z. Preparation and Electrochemical Performance of Spinel-Type Compounds $\text{Li}_4\text{Al}_y\text{Ti}_{5-y}\text{O}_{12}$ ($y = 0, 0.10, 0.15, 0.25$) // *J. Electrochem. Soc*. 2005. Vol. 152. P. A186–190.

14. Li X., Qu M., Yu Z. Structural and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries // *J. Alloys Compd*. 2009. Vol. 487. P. 12–17.

15. Xu D., Wang P., Yang R. Enhanced electrochemical performance of core-shell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /PTH as advanced anode for rechargeable lithium-ion batteries // *Ceram. Intern*. 2017. Vol. 43. P. 7600–7606.

16. He Z., Xiong L., Chen S., Wu X., Liu W., Huang K. *In situ* polymerization preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -polyaniline anode material // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. P. s262–s266.

17. Apraksin R. V., Eliseeva S. N., Tolstopjatova E. G., Rumyantsev A. M., Zhdanov V. V., Kondratiev V. V. High-rate performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ cathode materials with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) / carboxymethylcellulose // *Mater. Lett*. 2016. Vol. 176. P. 248–252.

18. Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of LiFePO_4 cathode material with carboxymethylcellulose and poly-3,4-ethylenedioxythiophene / polystyrene sulfonate // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 227. P. 357–366.

19. Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., Alekseeva E. V., Apraksin R. V., Kondratiev V. V. New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiophene : polystyrene sulfonate / carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of LiFePO_4 -based cathode materials // *Mater. Lett*. 2015. Vol. 161. P. 117–119.

20. Sun X., Radovanovic. P. V., Cui B. Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries // *New J. Chem*. 2015. Vol. 39. P. 38–63.

REFERENCES

1. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 3243–3262. DOI: 10.1039/c1ee01598b

2. Manthiram A. Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, vol. 2, pp. 176–184. DOI: 10.1021/jz1015422

3. Nitta N., Wu F. J. T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today*. 2015, vol. 18, pp. 252–264. DOI: 10.1016/j.matod.2014.10.040

4. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Mater. Sci. Eng. R*. 2015, vol. 98, pp. 1–71. DOI: 10.1016/j.mser.2015.10.001

5. Sandhya C. P., John B., Gouri C. Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review. *Ionics*, 2014, vol. 20, pp. 601–620. DOI: 10.1007/s11581-014-1113-4

6. Wang X., Shen L., Li H., Wang J., Dou H., Zhang X. PEDOT coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanorods: Soft chemistry approach synthesis and their lithium storage properties. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 129, pp. 283–289. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.02.112

7. Bach S., Pereira-Ramos J., Baffier N. Electrochemical properties of sol-gel $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$. *J. Power Sources*, 1999, vol. 81–82, pp. 273–276. DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00216-X

8. Sun Y.-K., Jung D.-J., Lee Y. S., Nahm K. S. Synthesis and electrochemical characterization of spinel $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Cr}_x\text{Ti}_{(5-2x)/3}]\text{O}_4$ anode materials. *J. Power Sources*, 2004, vol. 125, pp. 242–245. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.08.013

9. Y. H. Rho, K. Kanamura, Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method. *J. Solid State Chem.*, 2004, vol. 177, pp. 2094–2100. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.02.018

10. Liu N., Li W., Pasta M., Cui Y. Nanomaterials for electrochemical energy storage. *Front. Phys.*, 2014, vol. 9, pp. 323–350. DOI: 10.1007/s11467-013-0408-7

11. Xiao L., Chen G., Sun J., Chen D., Xu H., Zheng Y. Facile synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets stacked by ultrathin nanoflakes for high performance lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 14618–14626. DOI: 10.1039/c3ta12569f
12. Alviev Kh. Kh. Zavisimost' jomkosti nanotitanata litija ot toka razrjada [The effect of discharge current upon capacity of lithium nanotitanate]. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical Energetics]*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 219–224 (in Russian).
13. Huang S., Wen Z., Zhu X., Lin Z. Preparation and Electrochemical Performance of Spinel-Type Compounds $\text{Li}_4\text{Al}_y\text{Ti}_{5-y}\text{O}_{12}$ ($y = 0, 0.10, 0.15, 0.25$). *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152. P. A186–190. DOI: 10.1149/1.1833315
14. Li X., Qu M., Yu Z. Structural and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 487, pp. 12–17. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.07.176
15. Xu D., Wang P., Yang R. Enhanced electrochemical performance of core-shell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / PTH as advanced anode for rechargeable lithium-ion batteries. *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, pp. 7600–7606. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.03.053
16. He Z., Xiong L., Chen S., Wu X., Liu W., Huang K. *In situ* polymerization preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -polyaniline anode material. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2010, vol. 20, pp. s262–s266. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60052-0
17. Apraksin R. V., Eliseeva S. N., Tolstopjatova E. G., Rumyantsev A. M., Zhdanov V. V., Kondratiev V. V. High-rate performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ cathode materials with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) / carboxymethylcellulose. *Mater. Lett.*, 2016, vol. 176, pp. 248–252. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.106
18. Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of LiFePO_4 cathode material with carboxymethylcellulose and poly-3,4-ethylenedioxythiophene / polystyrene sulfonate. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 227, pp. 357–366. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.157
19. Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., Alekseeva E. V., Apraksin R. V., Kondratiev V. V. New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiophene : polystyrene sulfonate / carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of LiFePO_4 -based cathode materials. *Mater. Lett.*, 2015, vol. 161, pp. 117–119. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.08.078
20. Sun X., Radovanovic P. V., Cui B. Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries. *New J. Chem.*, 2015, vol. 39, pp. 38–63. DOI: 10.1039/C4NJ01390E

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Шкреба Екатерина Владимировна – магистрант, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет. Мобильный тел.: +7-905-279-4637, e-mail: sunny-cat27@mail.ru

Елисеева Светлана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет. Служебный тел.: +7 (812) 428-69-00, мобильный тел.: +7-911-227-4297, e-mail: svetlana.eliseeva@spbu.ru

Апраксин Ростислав Валерьевич – аспирант, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет. Мобильный тел.: +7-904-643-4186, e-mail: apraksinchem@gmail.com

Кондратьев Вениамин Владимирович доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой электрохимии, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет. Служебный тел.: +7 (812) 428-69-00, мобильный тел.: +7-921-337-4332, e-mail: vkondratiev@mail.ru

УДК 541.136.136.88

ЛИТИЙ-ФТОРУГЛЕРОДНЫЙ ИСТОЧНИК ТОКА ДЛЯ ГАСТРОСКОПИИ

С. А. Фатеев^{1✉}, И. А. Пуцылов¹, С. Е. Смирнов¹, Д. В. Фомин²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет “МЭИ”»
111250, Россия, Москва, Красноказарменная ул., 14

²АО Научно-исследовательский и проектно-технологический институт электроугольных изделий
142455, Россия, Московская обл., Электроугли, пер. Горки, 1

✉ E-mail: serfat@list.ru

Поступила в редакцию 18.09.17 г.

Разработаны элементы электрохимической системы литий-фторированный углерод для капсульной эндоскопии и видеокapsул отечественной разработки. Показаны их значительные преимущества перед традиционными серебряно-цинковыми источниками тока для этих изделий, как по длительности работы, так и по энергетическим показателям. Исследованы разрядные характеристики, надёжность и безотказность в работе с макетами гастрокапсул отечественного производства.

Ключевые слова: гастрокапсула, литий-фторуглеродный элемент.

LITHIUM-LUOROCARBON POWER SOURCE FOR GASTROSCOPY

Sergey A. Fateev^{1✉}, ORCID: 0000-0003-2553-9910, serfat@list.ru
Ivan A. Putylov¹, ORCID: 0000-0002-4905-9914, putylov@yandex.ru
Sergey E. Smirnov¹, ORCID: 0000-0002-5493-4197, smirnovsy@mail.ru
Denis V. Fomin², ORCID: 0000-0002-5392-3365, fomin-denis@bk.ru

¹National Research University “Moscow Power Engineering Institute”
14, Krasnokazarmennaya Str., Moscow, 111250, Russia

²Research and Design Institute of Electrocoal Products
1, Gorky Lane, Elektrougli, Moscow Region, 142455, Russia

Received 18.09.17

Elements of electrochemical system lithium-fluorinated carbon for capsular endoscopy and video-capsules of domestic development are developed. Their significant advantages over traditional silver-zinc current sources for these products are shown both in terms of operating time and energy parameters. The discharge characteristics, reliability and trouble-free operation with mock-ups of domestic gastro-capsules are investigated.

Key words: gastrocapsule, lithium-fluorocarbon cell.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-3-135-142

ВВЕДЕНИЕ

Технический прогресс в последнее время способствует проникновению достижений науки и техники, в частности электрохимии, в различные области здравоохранения. Современная медицина уделяет значительное внимание использованию средств, необходимых для поддержания жизнедеятельности нашего организма. Эта тенденция

повышает спрос на медицинские приборы с автономным питанием [1].

Литиевые химические источники тока (ХИТ) удерживают лидирующие позиции по объёму продаж и интересу со стороны как потребителей, так и разработчиков [2, 3]. Так, например, в области имплантируемых электрокардиостимуляторов литиевые источники тока занимают прочную позицию уже на протяжении более 40 лет [4].

В последние годы в рамках программы по импортозамещению начались разработки и исследования капсульного эндоскопического медицинского оборудования в Российской Федерации. Капсульная эндоскопия – это инновационное диагностическое медицинское оборудование, предназначенное для исследования желудочно-кишечного тракта. До недавнего времени тонкая кишка оставалась terra incognita на карте желудочно-кишечного тракта. Трудности её обследования были обусловлены анатомическими (значимая удалённость от естественных отверстий, большая протяжённость) и физиологическими (активная перистальтика) причинами. Исключение составляли терминальный отдел подвздошной кишки, ретроградно обследуемый в процессе илеоколоноскопии, и доступные только для специальных push-эндоскопов начальные 90–150 см тощей кишки [5–7]. Длительное время в медицинский диагностический комплекс обследования тонкой кишки входило её рентгенологическое контрастное исследование с сульфатом бария, которое в полной мере не могло удовлетворить клиницистов. Несмотря на то что рентгенологическое исследование способно обнаружить стриктуры и опухолевые поражения тонкой кишки, его чувствительность в диагностике кровотечений составляла не более 5%. Рентгенологически невозможно получить детальное изображение слизистой оболочки, особенно плоских сосудистых поражений (ангиодисплазий), которые являются одной из наиболее частых причин «скрытых» кровотечений из органов желудочно-кишечного тракта [8]. Возможности других методов лучевой диагностики (компьютерной томографии, магнитно-резонансной томографии) также ограничены в предоставлении полной информации о состоянии стенки тонкой кишки.

Внедрённый в клиническую практику на рубеже столетий и постоянно развивающийся в дальнейшем медицинский диагностический комплекс на основе видеокапсульной эндоскопии (ВКЭ) открыл но-

вую главу в исследовании тонкой кишки [8]. Именно эта революционная техника впервые позволила получить высококачественное эндоскопическое изображение всей тонкой кишки без выполнения хирургической интервенции и лучевого воздействия. Использование видеокапсулы в ежедневной клинической практике установило различные группы заболеваний тонкой кишки (воспалительные, сосудистые, неопластические, ятрогенные) и стимулировало развитие и внедрение других диагностических и терапевтических методов, таких как двухбаллонная энтероскопия, магнитно-резонансная и компьютерно-томографическая энтерография.

Видеокапсула представляет собой одноразовое устройство (рис. 1), которое проглатывают, и далее оно продвигается по желудочно-кишечному тракту, осуществляя видеосъёмку изображения слизистой оболочки. Для проведения исследования система капсульной эндоскопии включает в себя, помимо эндокапсулы, записывающее устройство с присоединяемыми внешними антеннами, устройство просмотра в реальном времени и настроенную рабочую станцию с программным обеспечением для просмотра и интерпретации изображений.

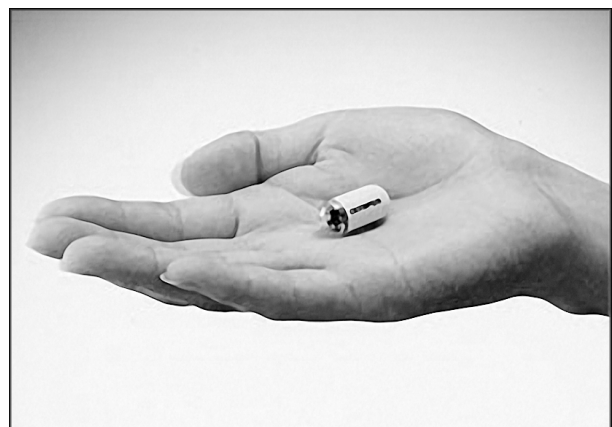


Рис. 1. Внешний вид гастрокапсулы

Fig. 1. Appearance of gastro capsule

Принцип работы капсулы заключается в передаче высококачественных цифровых снимков тонкой кишки на записывающее

устройство, располагающееся на теле пациента в течение всего исследования.

Капсула имеет следующие характеристики: выполняет съёмку с частотой 2 кадра/с, в течение 8 ч работы передаёт около 55000 видеоизображений, минимальный размер детализации – около 0.1 мм, при максимальном восьмикратном увеличении глубина осмотра составляет от 1 до 30 мм, а угол обзора – 140° [8].

Главным компонентом капсульной эндоскопии является миниатюрная эндоскопическая видеокapsула (капсульный эндоскоп, состоящий из оболочки, миниатюрной видеокамеры, источников света, источника питания и передатчика) (рис. 2). Используемый источник тока должен обеспечивать наилучшее качество передаваемых фотографий с увеличенной частотой кадров в секунду для получения максимальной информации. Двигаясь естественным образом по желудочно-кишечному тракту, эндоскопическая видеокapsула с определённой частотой производит съёмку и передаёт полученные изображения на специальное устройство (ресивер).

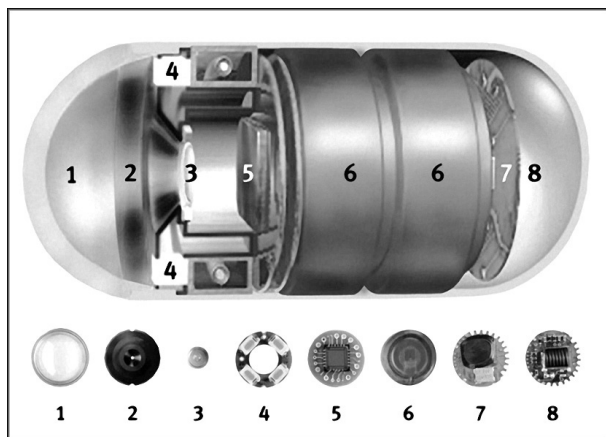


Рис. 2. Схема эндоскопической видеокapsулы: 1 – оптический купол эндоскопической видеокapsулы, 2 – держатель линзы, 3 – линза, 4 – светодиоды (источники света), 5 – оптический сенсор, 6 – химические источники тока (ХИТ), 7 – передатчик, 8 – антенна

Fig. 2. Diagram of endoscopic gastrocapsules: 1 – Optical dome of the endoscopic video capsule; 2 – Lens holder; 3 – Lens; 4 – Light-emitting diodes (light sources); 5 – Optical sensor; 6 – Chemical current sources (HIT); 7 – Transmitter; 8 – Antenna

Первые данные исследований человека с помощью капсульной эндоскопии были получены в 2001 г. в США. На данный момент в мире основными производителями видеокapsульной эндоскопии являются: MigoCam (Южная Корея), PillCam (Израиль), OMOM (КНР) и EndoCapsule (Япония).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В нашей стране на многих предприятиях медицинской техники ведутся разработки диагностических комплексов на основе гастрокапсулы. Если с электронным блоком, видеокамерой, передатчиком вопрос удалось решить довольно быстро, то с источником питания возникли проблемы. Выбранные по массогабаритным параметрам источники тока R380 (SR936W) 80 мА·ч (2 штуки, соединённые последовательно) совершенно не удовлетворяют разработчиков. Даже при частоте съёмки один раз в секунду источники тока быстро разряжаются и уже через 4 ч работы получаются некачественные тёмные снимки. А для качественного функционирования гастрокапсулы необходимо осуществлять 2 кадра в секунду на протяжении минимум 8 ч непрерывной работы. При этом режим работы источника тока осуществляется по весьма жёсткой циклограмме нагрузки (рис. 3).

ХИТ должен обеспечивать непрерывную работу гастрокапсулы не менее 8 ч при температуре 35–38°C в следующем режиме:

- гастрокапсула осуществляет видеосъёмку не менее 2 раз в секунду;
- далее возникает импульс длиной 35–45 мс при токе потребления ~45 мА;
- затем идёт передача данных в течение 150–250 мс при токе потребления 12–15 мА;
- далее следует пауза в работе гастрокапсулы до следующей видеосъёмки при токе потребления 0.3 мА. Исходя из приведённой циклограммы за 8 ч непрерывной работы расход ёмкости составит всего 90–95 мА·ч.

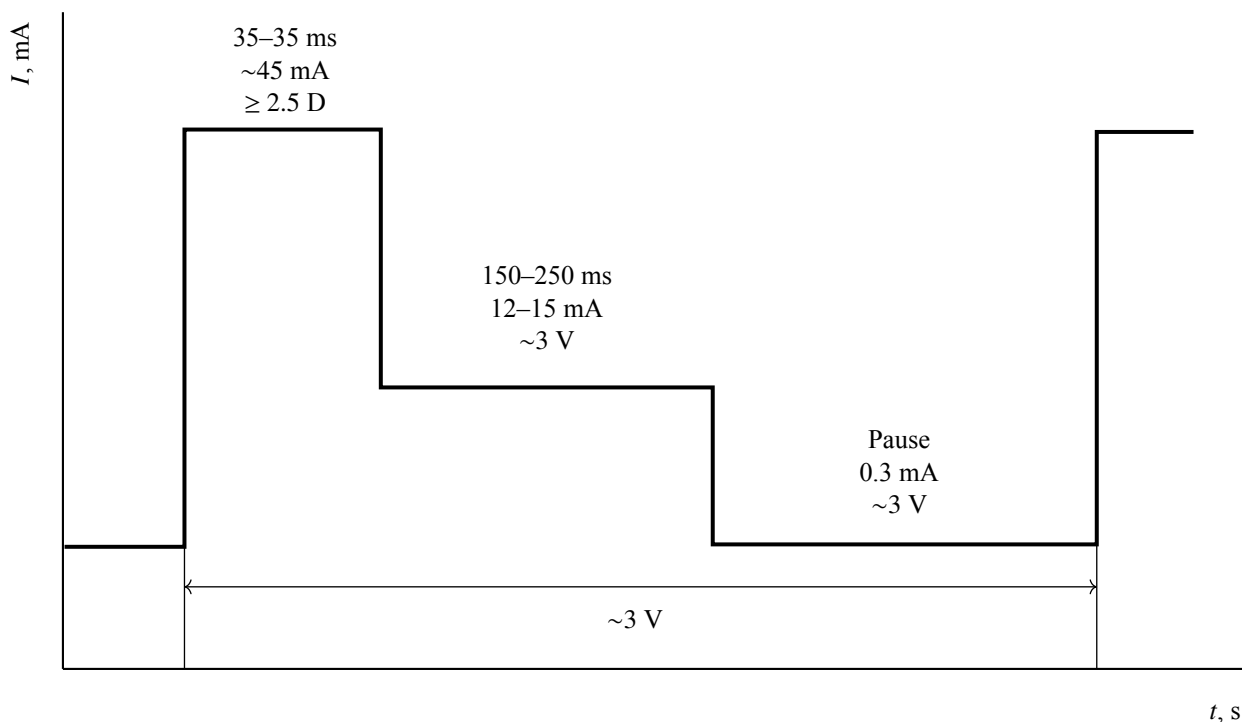


Рис. 3. График нагрузки ХИТ в гастрокapsule

Fig. 3. Schedule of HIT load in gastro capsule

В связи с вышеизложенным выбранные из продажных ХИТ серебряно-цинковые источники тока не удовлетворяют разработчиков гастрокapsулы. Возникла необходимость разработать и изготовить один 3-вольтовый источник тока взамен двух источников SR936W напряжением 1.5 В. Исходя из размеров разработанной гастрокapsулы, габариты ХИТ должны быть следующие:

- диаметр – от 7 до 9.5 мм,
- высота – от 8 до 9 мм.

Нами было предложено использовать литий-фторуглеродную электрохимическую систему. В ряду известных в настоящее время источников тока литий-фторуглеродные (Li-CF_x) системы обладают явным преимуществом с точки зрения их надёжности и безопасности. Катод, выполненный на основе фторированного углерода, является достаточно стабильным веществом, термодеструкция которого происходит при температурах выше 350°C . Высокая гидрофобность

фторированного углерода является его преимуществом при применении в литиевых источниках тока. Образующийся по мере разряда аморфный углерод в структуре катода повышает электрическую проводимость электрода, что способствует поддержанию плато на разрядной кривой. В качестве исходных углеродных материалов для получения фторированного углерода применяют нефтяной кокс, углеродные ткани на основе гидратцеллюлозы, оксиды графита, специально обработанные каменноугольные пепки. Наиболее освоенными в промышленности являются материалы из графитированного нефтяного кокса и углеродных тканей [9]. Нами для изготовления катода использовался волокнистый фторуглеродный материал ИТГ-124, изготовленный в НИИЭИ (г. Электроугли, Россия) с содержанием фтора 60 мас.%.

Для предварительных испытаний с целью выбора состава катода и материала токосъёма испытывались макеты источников

тока. Макет источника тока состоит из фторуглеродного катода, запаянного в полипропиленовый сепаратор, и литиевого анода свёрнутых в рулон общим диаметром 9 мм и помещённых в стеклянный бюкс с неводным электролитом. Катод состоит из фторированного углерода (80–90%) марки ИТГ-124 с добавкой технического углерода (7–15%) и связующего Ф-4Д (3–5%). Катод напрессовывали на токосъём из чистого алюминия, алюминиевой фольги с покрытием из карбида титана, титановой фольги различной толщины. Общая толщина катода составляла $0.45 \div 0.50$ мм (рис. 4). Масса активной массы катода составляла ~ 0.40 г. Ширина катода 7 мм, длина 75 мм. Катод запаивали в полипропиленовый сепаратор ПОРП-А1 толщиной 20 мкм. Анод изготавливали из литиевой фольги толщиной 0.2 мм. Ширина анода 7 мм, длина 90 мм. Токосъём анода – плетёная нержавеющая сетка толщиной 30 мкм, шириной 6 мм. Катод и анод на специально изготовленной скруточной машине скручены в рулон с наружным слоем литиевого анода и токоотводами в противоположные стороны. Габаритные размеры реакторной части 9×8 мм. Скрутку реакторной части помещали в стеклянный цилиндр с внутренним диаметром 9 мм. Электролит представляет собой 1-молярный раствор тетрафторбората лития в смеси апротонных растворителей пропиленкарбоната (80%) и диметоксиэтана (20%). Содержание влаги в электролите менее 0.01%.

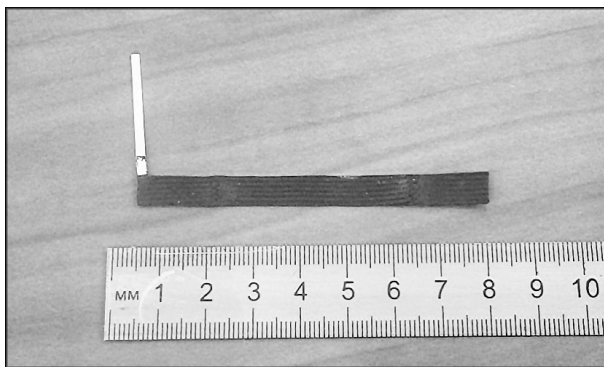


Рис. 4. Фторуглеродный катод

Fig. 4. Fluorocarbon cathode

Собранный макет ХИТ после контроля НРЦ и тока КЗ помещали в термостат с температурой 37°C и проводили непрерывный разряд источника тока на имитатор нагрузки в течение 8 ч с фиксацией мигания светодиодов и контролем минимального значения напряжения в импульсе с помощью компьютеризированного потенциостата ИРС-ProM «НТФ Вольта», г. С.-Петербург, Россия). После завершения испытаний на имитаторе макет ХИТ разряжали на постоянное сопротивление 0.5 КОм (ток разряда $\sim 5 \text{ мА}$) для контроля оставшейся ёмкости. Предварительно были испытаны на имитаторе серебряно-цинковые элементы SR 9365 W (2 шт. в последовательном соединении) при 37°C . В начальный момент мигания нижнее напряжение составляло 2.58 В. Уже через 30 мин напряжение упало до 2.0 В и мигание на имитаторе прекратилось. На рис. 5, а, б представлены разрядные кривые макетов литий-фторуглеродных ХИТ с разными вариантами материалов токосъёмов катодов. Видно, что реализуемая ёмкость макетов ХИТ составляет $150\text{--}170 \text{ мА}\cdot\text{ч}$. При коэффициенте использования 75% (в режиме работы имитатора) реализуемая ёмкость составит $112 \text{ мА}\cdot\text{ч}$. Нижнее разрядное напряжение в импульсе на протяжении 8 часов разряда менялось от 2.54 до 2.41 В. Следует отметить, что качественные снимки получаются при минимальном разрядном напряжении не ниже 2.4 В. Как следует из результатов предварительных испытаний макетов ХИТ, все испытанные варианты в заданных габаритах обеспечивают интенсивное мигание светодиодов на имитаторе нагрузки в течение 8 ч непрерывной работы (табл. 1). Остаточная ёмкость макета после 8 ч работы на имитаторе составляет в среднем $60 \text{ мА}\cdot\text{ч}$, что вполне соответствует требованию ТЗ.

Исходя из выбранных параметров реакторной части макета были изготовлены источники тока в корпусах из нержавеющей стали со следующими габаритами: диаметр 9.6 мм, высота 9 мм (рис. 6). Корпус имеет отрицательную полярность. В крышке ис-

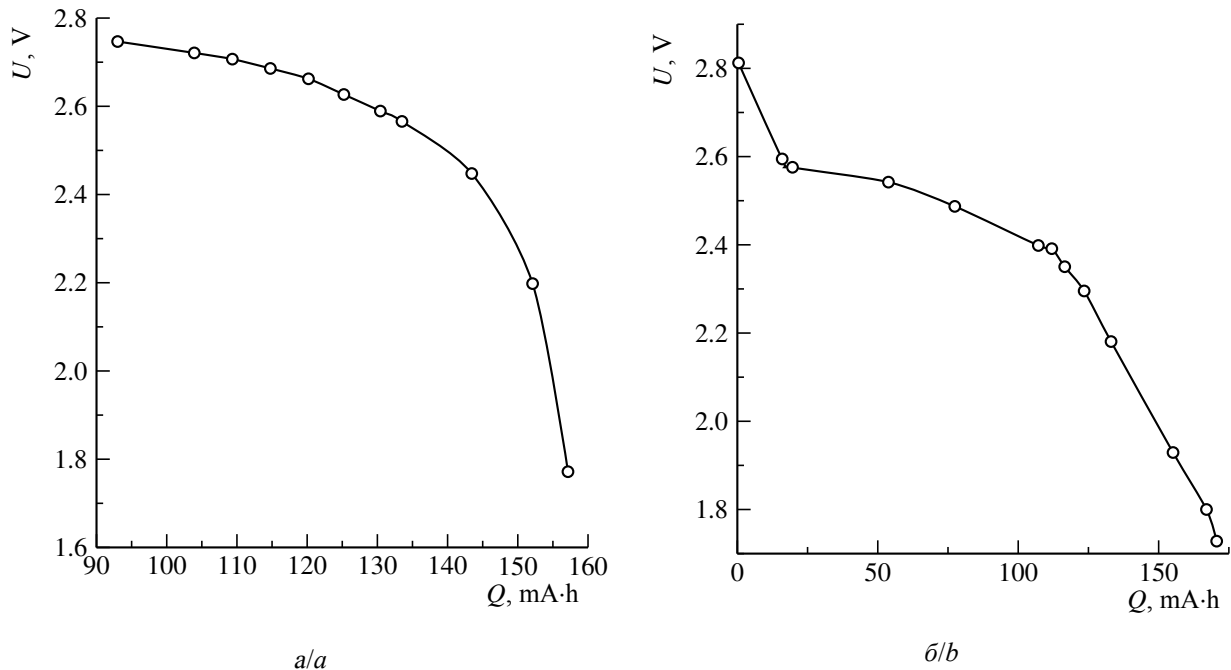


Рис. 5. Разрядные кривые макетов ХИТ с фторуглеродным катодом после 8 ч работы на имитаторе нагрузки и отбора 93 мА·ч. Нагрузка 0.5 КОм, 37°С. Состава катода: CF – 90%, С – 7%, Ф-4Д – 3%: *a* – макет М1, токосъём из алюминиевой фольги с покрытием из карбида титана; *б* – макет М2, токосъём из просечной титановой сетки с покрытием коллоидным графитом

Fig. 5. The discharge curve of the HIT with a fluorocarbon cathode after 8 hours of operation on a load simulator and a sampling of 93 mA·h. Load 0.5 kOhm, 37°C. Composition of the cathode: CF – 90%, C – 7%, F-4D – 3%: *a* – M1 layout on a current collector made of Al foil with a coating of titanium carbide; *b* – M2 layout on a current-collecting bridge of a titanium grid with colloidal graphite coating

точника тока расположен гермовывод положительного электрода. Гермовывод (изолятор) ИСП-0.5М аналогичен изолятору для источников тока в электрокардиостимуляторах [10]. С партией готовых элементов были проведены испытания макетов гастрокapsулы. ХИТ подключали к макету капсулы и всю сборку помещали в термо-

камеру, замеры проводились при температуре +36–+38°С. Макет капсулы работал от ХИТ до полного сохранения своей работоспособности. Съёмку производили два раза в секунду (точнее с периодом ≈560 мс) с разрешением 640 × 480 точек и сохраняли снимки во внешнем приёмнике на флеш-память.

Таблица 1 / Table 1

Параметры макетов ХИТ и результаты предварительных испытаний
Parameters of layouts power sources and the results of preliminary tests

№ макета ХИТ	НРЦ, В	Ток К.З., мА	Состав катода CF-С-Ф-4Д, %	Минимальное напряжение на имитаторе, В, после 8 ч работы	Материал токосъёма катода	Суммарная ёмкость, мА·ч
М1	3.20	140	90–7–3	2.415	Al(TiC)	157
М2	3.30	160	90–7–3	2.541	Ti	172
М3	3.55	180	80–15–5	2.469	Ti	130

Во время испытаний фиксировали напряжение на капсуле в момент съёмки (U_0), передачи данных в приёмник (U_1) и паузе между съёмками (U_2). Результаты измерений представлены в табл. 2.



Рис.6. Внешний вид источника тока для гастрокапсулы

Fig. 6. Appearance of the power source for gastrocapsules

Ниже приведены варианты изготовления катодов для этих ХИТ:

1) CF – 90%, C – 7%, Ф4Д – 3%, токосъём Ti;

2) CF – 70%, MnO₂ – 20%, C – 7%, Ф4Д – 3%, токосъём Al(TiC);

3) CF – 90%, C – 7%, Ф4Д – 3%, токосъём Al(TiC);

4) CF – 80%, C – 15%, Ф4Д – 5%, токосъём Ti.

Таблица 2 / Table 2

Параметры готовых ХИТ с макетами гастрокапсул
Parameters of finished power sources with layouts of gastrocapsules

№ ХИТ	U_0 , В	U_1 , В	U_2 , В
1	2.55	2.73	2.83
2	2.68	2.85	3.05
3	2.36	2.52	2.71
4	2.42	2.66	2.8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработанные и изготовленные для испытаний макетов источники тока обеспечивают работу капсулы в течение 8 ч при частоте вспышек 2 раза в секунду и разрешении 640×480 точек, что полностью соответствует требованиям ТЗ. После окончательной доработки конструкции самой гастрокапсулы (монтаж и коммутация предлагаемого источника тока во внутреннем объёме) новые источники тока обеспечат её непрерывную и качественную работу в течение требуемого времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нижниковский Е. А. Современные электрохимические источники тока. М.: Радиотехника. 2015. 296 с.
2. Кедренский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат. 1992, 240 с.
3. Химические источники тока: справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003. 740 с.
4. Фатеев С. А. Современные источники тока для кардиоэлектроники // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 4. С. 223–228.
5. Gay G. J., Delmotte J. S. Enteroscopy in small intestinal inflammatory diseases // Gastrointest Endosc Clin N Am. 1999. Vol. 9. P. 115–123.
6. Perez-Cuadrado E., Macenelle R., Iglesias J., Fabra R. Lamas D. Usefulness of oral video push

- enteroscopy in Crohn's disease // Endoscopy. 1997. Vol. 29. P. 745–747.

7. Liangpunsakul S., Maglinte D. D., Rex D. K. Comparison of wireless capsule endoscopy and conventional radiologic methods in the diagnosis of small bowel disease // Gastrointest Endosc Clin N Am. 2004. Vol. 14. P. 43–50.

8. Iddan G., Meron G., Glukhovsky A., Swain P. Wireless capsule endoscopy // Nature. 2000. Vol. 405. P. 417.

9. Фалков А. С. Применение углерода в химических источниках тока // Автономная энергетика (НПП «Квант»). 2001. № 12. С. 13–44.

10. Фатеев С. А., Рынсков Е. В., Ясюкевич Д. О. Источники тока для имплантируемых медицинских приборов // Вестн. РАЕН. 2007. Т. 7, № 3. С. 33–36.

REFERENCES

1. Nizhnikovskii E. A. *Sovremennye ehlektrokhimicheskie istochniki toka* [Modern electrochemical power sources]. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2015. 296 p. (in Russian).
2. Kedrenskij I. A., Dmitrenko V. E., Grudyanov I. I. *Litievye istochniki toka* [Lithium power sources]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1992. 240 p. (in Russian).
3. *Himicheskie istochniki toka. Spravochnik pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina* [Chemical power sources. Ed. by N. V. Korovina, A. M. Skundina]. Moscow, Iz-vo Moskovskogo Energeticheskogo Instituta, 2003. 740 p. (in Russian).
4. Fateev S. A. *Sovremennye istochniki toka dlya kardioelektroniki* [The Modern power sources for cardioelectronic]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical energetics]*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 223–228 (in Russian).
5. Gay G. J., Delmotte J. S. Enteroscopy in small intestinal inflammatory diseases. *Gastrointest Endosc Clin N Am.*, 1999, vol. 9, pp. 115–123.
6. Perez-Cuadrado E., Macenelle R., Iglesias J. Usefulness of oral video push enteroscopy in Crohn's disease. *Endoscopy*, 1997, vol. 29, pp. 745–747.
7. Liangpunsakul S., Maglinte D. D., Rex D. K. Comparison of wireless capsule endoscopy and conventional radiologic methods in the diagnosis of small bowel disease. *Gastrointest Endosc Clin N Am.*, 2004, vol. 14, pp. 43–50.
8. Iddan G., Meron G., Glukhovskiy A., Swain P. Wireless capsule endoscopy. *Nature*, 2000, vol. 405, pp. 417.
9. Fialkov A. S. *Primenenie ugleroda v khimicheskikh istochnikah toka* [Carbon use in chemical sources of current]. *Avtonomnaya Ehnergetika [Autonomous Energy]*, 2001, no. 12, pp. 13–44 (in Russian).
10. Fateev S. A., Rynskov E. V., Yasyukovich D. O. *Istochniki toka dlya implantiruemykh meditsinskih priborov* [Power Sources for implantable medical devices]. *Vestnik RAEN [Bulletin of the Russian Academy of Natural Sciences]*, 2007, vol. 7, no. 3, pp. 33–36. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Фатеев Сергей Анатольевич – доктор технических наук, академик РАЕН, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет “МЭИ”», Москва. Служебный телефон: (495) 362-75-19, e-mail: serfat@list.ru

Пуцылов Иван Александрович – кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет “МЭИ”», Москва. Служебный телефон: (495) 362-75-19, e-mail: putsylov@yandex.ru

Смирнов Сергей Евгеньевич – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет “МЭИ”», Москва. Служебный телефон: (495) 362-75-19, e-mail: smirnovsy@mail.ru

Фомин Денис Васильевич – ведущий инженер, АО Научно-исследовательский и проектно-технологический институт электроугольных изделий, Московская область, Электроугли. Служебный телефон: (499) 270-64-12, e-mail: niiei@DIO.ru

УДК 541.135

**АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТОДНОГО СИНТЕЗА КАЛЬЦИЕВЫХ АНОДОВ
В АПРОТОННЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОГО АНИОННОГО СОСТАВА**

О. Н. Щербинина¹✉, А. Н. Мурзагалиев², С. С. Попова¹

¹Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.
413100, Россия, Энгельс, Саратовская обл., пл. Свободы, 17
Когалымский филиал ООО «Буровая компания Евразия»
628486, Россия, Когалым, Тюменская обл. Ханты-Мансийский автономный округ – Югра,
ул. Центральная, 8

✉ E-mail: schvabauer11@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.17 г.

Методом катодного внедрения получены матричные электроды на основе меди и свинца – CuCa, PbCa, CuBiCa, PbBiCa, CuPbBiCa – в апротонных органических растворах солей кальция различного анионного состава. Рентгенофазовым анализом и измерением потенциала в разомкнутой цепи идентифицирован их состав. Исследовано влияние компонента (металла переходного ряда) в структуре медной и свинцовой матрицы на эффективность циклируемости CuCa-, PbCa-, CuBiCa-, PbBiCa-, CuPbBiCa-электродов в хлоридном, ацетатном и нитратном апротонном растворах соли кальция.

Обнаружено, что диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения кальция в медные и свинцовые электроды, модифицированные висмутом и свинцом, возрастают в ряду анионов: $\text{CH}_3\text{COO}^- \ll \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$, что обусловлено особенностями их строения и физико-химических свойств и, как следствие, возрастанием роли процессов ассоциации и сольватации в указанном ряду.

Установлено, что содержание кальция в поверхностном слое всех исследуемых электродов наиболее высокое, если его внедрять из раствора хлорида кальция. Присутствие в матрице электрода кислородсодержащих фаз, различающихся по величине окислительно-восстановительного потенциала, способствует накоплению кальция в электроде. При введении в состав медных и свинцовых электродов висмута и свинца, без затруднений встраивающихся в структуру благодаря возможности электронных переходов $\text{Cu(I)} \leftrightarrow \text{Cu(II)}$, $\text{Bi(II)} \leftrightarrow \text{Bi(III)}$, $\text{Pb(II)} \leftrightarrow \text{Pb(IV)}$, повышается эффективность циклирования электродов.

Ключевые слова: метод электрохимического катодного внедрения, твёрдый раствор, интерметаллическое соединение, потенциал, диффузия.

ACTIVATION OF THE PROCESS OF CATHODE SYNTHESIS OF CALCIUM ANODES IN APROTON SOLUTIONS OF CALCIUM SALTS OF VARIOUS ANION COMPOSITION

Oksana N. Scherbinina¹✉, ORCID: 0000-0003-2759-1907, schvabauer11@mail.ru

Arman N. Mursagaliev², ORCID: 0000-0002-5863-5290, kz-arman@mail.ru

Svetlana S. Popova¹, ORCID: 0000-0002-9389-3594, tep@techn.sstu.ru

¹Engels Echnological institute (Branch) of Saratov State Technical University named after Gagarin Yu. A.
17, Sq. Svobody, Engels, Saratov Region, 413100, Russia

²LLC Eurasia Drilling Company
8, Central, Kogalym, Tyumen Region, Khanty-Mansi Independent District Yugra, 628486, Russia

Received 30.05.17

Matrix electrodes based on copper and lead, CuCa, PbCa, CuBiCa, PbBiCa, CuPbBiCa, were obtained by cathode intercalation, their composition was identified in aprotic organic solutions of calcium salts of various anionic composition by means of X-ray phase analysis and open-circuit potential measurement. The effect of the component (transition metal) in the structure of the copper and lead matrix on the efficiency of cycling of CuCa-, PbCa-, CuBiCa-, PbBiCa-, CuPbBiCa-electrodes in chloride, acetate and nitrate aprotic calcium salt solutions was studied.

It has been found that the diffusion-kinetic characteristics of the process of calcium intercalation into copper and lead electrodes modified with bismuth and lead increase in the series of anions: $\text{CH}_3\text{COO}^- \ll \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$, which is due to the peculiarities of their structure and physicochemical properties, and as a result, the importance of the role of the processes of association and solvation in this series.

It has been established that the calcium content in the surface layer of all the electrodes under investigation is the highest, if it is intercalated from a solution of calcium chloride CaCl_2 . The presence of oxygen-containing phases in the electrode matrix, which differ in the value of the oxidation-reduction potential, contributes to the accumulation of calcium in the electrode. When bismuth and lead are intercalated into the composition of copper and lead electrodes, which are easily integrated into the structure due to the possibility of electronic transitions of $\text{Cu(I)} \leftrightarrow \text{Cu(II)}$, $\text{Bi(II)} \leftrightarrow \text{Bi(III)}$, $\text{Pb(II)} \leftrightarrow \text{Pb(IV)}$ their cycling efficiency and the capacitance of the electrodes increase.

Key words: method of electrochemical cathode intercalation, solid solution, intermetallic compound, potential, diffusion.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-3-143-158

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводится интенсивный поиск новых электродных материалов, структура которых содержит в своём составе сложные оксидные соединения переходных металлов, имеющих высокую ионную проводимость по кислороду. В ходе этих исследований накоплен обширный материал по влиянию замещения катионов переходных металлов, а также редкоземельных и щёлочноземельных катионов на структуру и свойства синтезируемого соединения. Замещение трёхвалентного редкоземельного катиона на двухвалентный металл приводит к образованию дефектов в кислородной подрешётке и, как следствие, к увеличению ионной проводимости. В качестве двухвалентного металла можно использовать кальций, который является более дешёвым материалом. Согласно исследованиям [1, 2] определённый интерес вызывают сплавы на основе меди и свинца, модифицированные металлами переходного ряда и щёлочноземельным металлом кальцием, имеющие широкие перспективы в качестве электродного материала для ХИТ.

Свойства металлургических и электрохимических сплавов достаточно близки. В [3] обнаружено, что при формировании сплавов, полученных как металлургическим способом, так и по методу катодного внедрения, введение третьего компонента (металла переходного ряда) положительно сказывается на процессе электрохимического формирования сплава щёлочноземельного метал-

ла с металлом основы и его электрохимических свойствах. При протекании процесса катодного внедрения в ходе катодной поляризации твёрдых электродов и сплавов в неводных растворах может происходить параллельное или последовательное образование нескольких соединений, количественное соотношение между которыми зависит от условий реакции (плотность тока, потенциал электрода) [4]. Природа аниона электролита, как показали исследования [5], играет важную роль в процессах электрохимического сплавообразования. При изменении характеристик электролита (электропроводность, буферная ёмкость и другие свойства) выбор аниона оказывает влияние на кинетику и свойства формирующихся сплавов, обусловленный изменением качественного и количественного состава раствора в результате процесса комплексообразования.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики и механизма твёрдофазных реакций, протекающих при модифицировании матричных электродов на основе меди и свинца, интеркалированных металлами переходного ряда, в апротонных органических растворах солей кальция различного анионного состава, а также исследование структурных превращений, происходящих в процессе циклирования PbCa -, CuCa -, CuBiCa -, PbBiCa -, CuPbBiCa -электродов в апротонных CaCl_2 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2$ растворах в потенциодинамическом режиме.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служили медные (ГОСТ 859-2014) и свинцовые (ГОСТ 3778-2010) пластины с содержанием основного металла 99.99%. Перед каждым опытом медный и свинцовый электроды полировали тонкодисперсным стеклянным порошком до зеркального блеска, промывали бидистиллированной водой и сушили в вакуумном сушильном шкафу, затем подвергали обработке согласно методике [6].

Получение CuVi-электрода осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале катодной поляризации $E_k = -0.4$ В из водного 0.1 М раствора $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$. Плёночный PbVi-электрод готовили путём катодного внедрения висмута в свинец при потенциале катодной поляризации $E_k = -0.35$ В из 0.1 М водного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Для получения плёночного CuPbVi электрода использовали метод последовательного катодного внедрения свинца и висмута в медный электрод при потенциалах поляризации: -0.35 В (CuPb) и -0.40 В (CuPbVi) из 0.1 М растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$. Время каждого опыта составляло 1 ч. В качестве противоиэлектрода использовали электрод из спектрального графита. По окончании процесса электроды промывали бидистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при $75\text{--}80^\circ\text{C}$.

Получение CuCa-, PbCa-, CuViCa-, PbViCa-, CuPbViCa-электродов осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале катодной поляризации -2.6 В в 0.1 М растворах CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в диметилформамиде. Время каждого опыта составляло 1 ч. Потенциалы электродов, формирующихся в водных растворах, контролировали с помощью водного хлоридсеребряного электрода (ХСЭ) в насыщенном растворе KCl, а в апротонных растворах относительно неводного хлоридсеребряного электрода в насыщенном растворе CaCl_2 в ДМФ, изготовленных по методике [7].

Для определения диффузионно-кинетических параметров формируемых плёноч-

ных электродов начальные участки i - t -кривых, отвечающие стадии образования твёрдого раствора внедряющихся ионов в материале электрода, перестраивали в координатах $i - \sqrt{t}$, $i - 1/\sqrt{t}$ и по угловым коэффициентам наклона определяли константу внедрения k_b как отношение $\Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ и соответственно произведение $C\sqrt{D}$. Путём экстраполяции зависимости $i - \sqrt{t}$ на ось ординат (i) определяли величину $i_{(0)}$, отвечающую скорости стадии акта электрохимического внедрения.

О формировании сплавов соответствующих составов судили по сдвигу потенциала электрода в отрицательную сторону с помощью метода бестоковой хронопотенциометрии. Присутствие кальция в структурах исследуемых матричных электродов определяли с помощью методов рентгенофазового анализа и лазерного микроструктурного анализа. Все электрохимические исследования в условиях заданного потенциостатического режима проведены на потенциостате П-5848. Регистрация тока и потенциала во времени осуществлялась с помощью самопишущих потенциометров КСП-4 и Н-307/1. Потенциодинамическое циклирование PbCa-, CuCa-, CuViCa-, PbViCa-, CuPbViCa-электродов проводили в диапазоне потенциалов от $+0.1$ до -3.0 В при скорости развёртки потенциала 80 мВ/с в 0.1 М растворах CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в диметилформамиде.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Влияние природы аниона на диффузионно-кинетические характеристики катодного внедрения кальция в структуру свинцового и свинцово-висмутового электродов

Характер хода потенциостатических i - t -кривых, полученных как на свинцовом (рис. 1), так и на свинцово-висмутовом электроде (рис. 2), указывает, что в заданных условиях эксперимента происходит накопление кальция в виде твёрдого раствора, что подтверждено результатами рентгенофазо-

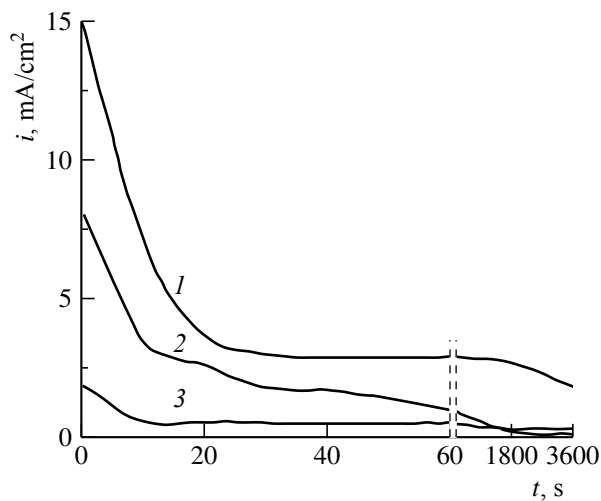


Рис. 1. Хронопотенциограммы процесса внедрения кальция в свинцовый электрод из 0.1 М растворов: 1 – CaCl_2 , 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ В}$

Fig. 1. Chronoamperograms of the process of Ca intercalation into the lead electrode from 0.1 M solution: 1 – CaCl_2 , 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ V}$

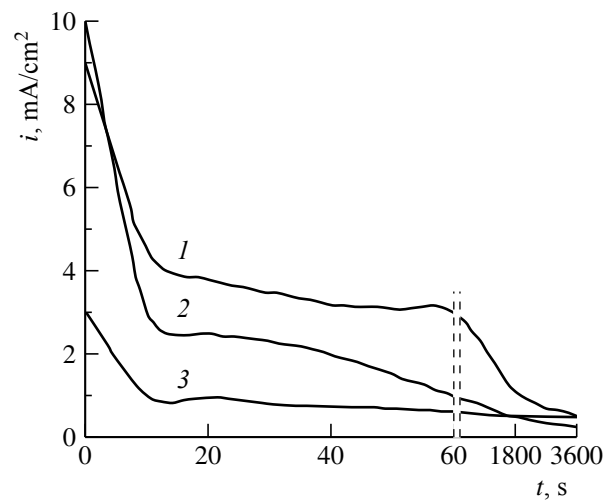


Рис. 2. Хронопотенциограммы процесса внедрения кальция в PbBi-электрод из 0.1 М растворов: 1 – CaCl_2 , 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ В}$

Fig. 2. Chronoamperograms of the process of Ca intercalation into the PbBi-electrode from 0.1 M solution: 1 – CaCl_2 , 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ V}$

вого анализа (рис. 3, 4) и согласуется с фазовыми диаграммами систем Ca–Pb, Ca–Bi–Pb [8]. На потенциостатических i - t -кривых (рис. 1, 2) катодного внедрения кальция прослеживаются три участка, различающиеся по виду кинетического контроля. На начальном этапе до 10 с процесс протекает с диффузионным контролем по линейному закону $i = f(\sqrt{t})$. При более длительной поляриза-

ции от 10 до 60 с спад тока замедляется, и зависимость тока от времени линейризуется в координатах $i - 1/\sqrt{t}$. На третьем этапе изменение тока во времени практически контролируется скоростью роста формирующегося слоя сплава в толщину (60–10800 с) [9].

Измерение бестокового потенциала PbCa-, PbBiCa-электродов до и после катодной обработки в растворе соли каль-

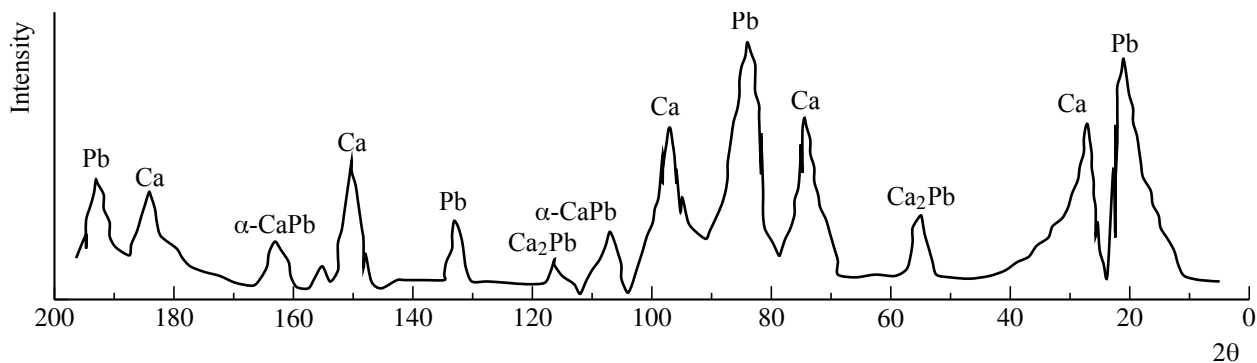


Рис. 3. Рентгенограмма PbCa-электрода, полученного путём катодной обработки Pb в 0.1 М растворе CaCl_2 , $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ В}$

Fig. 3. Diffractogram of PbCa-electrodes obtained by cathodic treatment of lead in 0.1 M CaCl_2 solution, $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ V}$

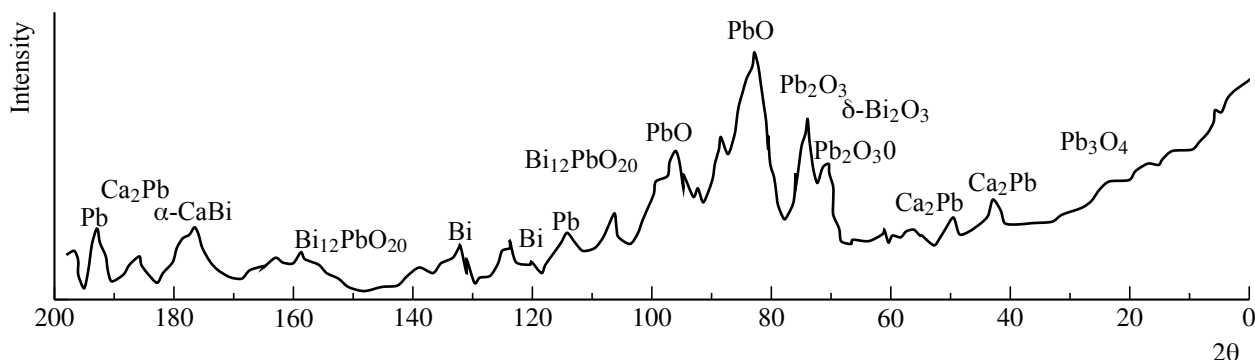


Рис. 4. Рентгенограмма PbBiCa-электрода, полученного путём катодной обработки PbBi-электрода в 0.1 M растворе CaCl₂, E_к = -2.6 В

Fig. 4. Diffractogram of PbBiCa-electrodes obtained by cathodic treatment of PbBi-electrodes in 0.1 M CaCl₂ solution, E_к = -2.6 V

ция в течение длительной поляризации (30–180 мин) (табл. 1) показало, что потенциал может смещаться в отрицательную сторону на 1.5–2.0 В. Это указывает на очевидные структурные изменения в поверхностных слоях исследуемых электродов, вызванные внедрением кальция. Отмечено, что степень смещения потенциала поляризации после проведения процесса в отрицательную сторону зависит не только от длительности катодной обработки, но и от природы аниона. Наиболее высокое отрицательное значение E_{б/т} характерно для PbCa-, PbBiCa-элек-

тродов катодно-обработанных в растворе CaCl₂ (см. табл. 1). Определение содержания кальция в их составе с помощью лазерного микроанализа (см. табл. 2) подтвердило активное проникновение и продвижение кальция в их структуру. Количество кальция в Pb- и PbBi-электродах, его распределение по глубине, скорость внедрения снижаются в ряду солей CaCl₂ >> Ca(NO₃)₂ >> Ca(CH₃COO)₂.

На основании вышеизложенного было предположено, что диффузионно-кинетические характеристики процесса внед-

Таблица 1 / Table 1

Значения потенциалов Pb- и PbBi-электродов до (E₀) и после (E_к) поляризации в 0.1 M растворах CaCl₂, Ca(NO₃)₂, Ca(CH₃COO)₂, E_к = -2.6 В (t_к = 30, 60, 120, 180 мин)

The potentials of Pb- and PbBi-electrodes before (E₀) and after (E_к) the polarization process in 0.1 M solution of CaCl₂, Ca(NO₃)₂, Ca(CH₃COO)₂, E_к = -2.6 V (t_к = 30, 60, 120, 180 min)

Электрод	Потенциал, В	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂	Ca(CH ₃ COO) ₂
Pb	E ₀	-0.84 ± 0.01	-0.52 ± 0.01	-0.48 ± 0.01
	E _к , 30 мин	-0.94 ± 0.02	-0.70 ± 0.02	-0.58 ± 0.02
	E _к , 60 мин	-0.97 ± 0.01	-0.76 ± 0.01	-0.59 ± 0.01
	E _к , 120 мин	-1.03 ± 0.02	-0.80 ± 0.02	-0.62 ± 0.02
	E _к , 180 мин	-1.10 ± 0.01	-0.84 ± 0.01	-0.81 ± 0.01
PbBi	E ₀	-0.66 ± 0.04	-0.30 ± 0.05	-0.44 ± 0.06
	E _к , 30 мин	-0.74 ± 0.02	-0.40 ± 0.05	-0.48 ± 0.04
	E _к , 60 мин	-0.93 ± 0.02	-0.50 ± 0.02	-0.50 ± 0.02
	E _к , 120 мин	-1.22 ± 0.01	-0.56 ± 0.01	-0.54 ± 0.1
	E _к , 180 мин	-1.54 ± 0.01	-0.62 ± 0.01	-0.56 ± 0.01

рения кальция в исследуемые электроды должны быть наиболее высокими в растворе CaCl_2 . Действительно, анализ потенциостатических i , t -кривых катодного внедрения кальция путём построения зависимостей $i-\sqrt{t}$ и $i-1/\sqrt{t}$ показал, что диффузионно-кинетические параметры процесса (табл. 3) снижаются почти на порядок в ряду солей: $\text{CaCl}_2 \gg \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \gg \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Величины $C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}}$, рассчитанные согласно уравнению [9]:

$$k_b = \Delta i / \Delta(1/t) = zF / \sqrt{\pi} C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}}, \quad (1)$$

резко снижались при замене хлорида кальция на его ацетат. Довольно значительным было уменьшение величин k_b , $C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}}$,

$i_{(0)}$ и в случае использования раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (см. табл. 3).

Это может быть связано с высокой сольватирующей активностью анионов уксусной кислоты и снижением скорости перемещения ацетатных комплексов в объёме раствора к межфазной границе электрод – раствор [5]. В случае раствора нитрата кальция скорость процесса внедрения заметно возрастает, однако она ниже, чем при использовании хлоридного раствора.

При катодном внедрении кальция в свинец в структуре CaPb -электрода с помощью рентгенофазового анализа обнаружены кроме металлических фаз Pb , Ca фазы твёрдого раствора $\alpha\text{-CaPb}$ и интерметаллического соединения Ca_2Pb (см. рис. 3). В структуре PbBiCa -электрода (см. рис. 4) в задан-

Таблица 2 / Table 2

Содержание кальция в структуре Pb - и PbBi -электродов после их катодной обработки в 0.1 М растворах CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ В, %
 Calcium content in the structure of Pb - and PbBi -electrodes after their cathode treatment in 0.1 M solution of CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ V, %

Электрод	Раствор соли	Глубина, мкм			
		145	185	210	230
Pb	CaCl_2	43.6 ± 0.2	31.9 ± 0.2	14.6 ± 0.2	10.3 ± 0.2
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	9.3 ± 0.1	7.6 ± 0.1	5.3 ± 0.1	3.8 ± 0.1
	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	2.4 ± 0.2	1.9 ± 0.2	1.3 ± 0.2	0.7 ± 0.2
PbBi	CaCl_2	14.70 ± 0.2	10.2 ± 0.2	9.5 ± 0.2	8.4 ± 0.2
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	11.0 ± 0.1	9.8 ± 0.1	4.8 ± 0.1	2.2 ± 0.1
	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	2.5 ± 0.2	1.8 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.6 ± 0.2

Таблица 3 / Table 3

Диффузионно-кинетические характеристики катодного процесса на Pb - и PbBi -электродах в 0.1 М растворах солей кальция, $E_{\text{к}} = -2.6$ В
 Diffusion-kinetic characteristics of the cathode process on Pb - and PbBi -electrodes in 0.1 M solution of calcium, $E_{\text{к}} = -2.6$ V

Электрод	Диффузионно-кинетические характеристики	Раствор соли		
		CaCl_2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Pb	$k_b 10^{-3}$, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{1/2}$	14.6 ± 0.01	9.7 ± 0.05	2.5 ± 0.05
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} 10^{-7}$ моль $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1/2}$	4.1 ± 0.01	0.9 ± 0.03	0.2 ± 0.02
	$i_{(0)}$, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	15.0	8.2	1.9
PbBi	$k_b 10^{-3}$, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{1/2}$	14.1 ± 0.05	11.2 ± 0.05	2.9 ± 0.04
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} 10^{-7}$ моль $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1/2}$	5.8 ± 0.03	1.0 ± 0.03	0.3 ± 0.03
	$i_{(0)}$, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	9.0	10.0	3.0

ных условиях эксперимента кроме металлических фаз Pb, Bi, α -CaBi, Ca_2Pb - обнаружены оксиды висмута и свинца: Pb_3O_4 ; α - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 , δ - Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{20}$, PbO , Pb_2O_3 .

2. Влияние природы аниона на диффузионно-кинетические характеристики процесса катодного внедрения кальция в структуру Cu-, CuBi-, CuPbBi-электродов

При замене свинцовой матрицы на медную характер зависимости диффузионно-кинетических характеристик процесса внедрения кальция от природы аниона сохраняется: величины k_b , $C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}}$ и $i_{(0)}$ возрастают в ряду анионов $\text{CH}_3\text{COO}^- \ll \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ (табл. 4). Как и в случае электродов на свинцовой основе, в структуре CuCa-, CuBiCa-, CuPbBiCa-электродов до и после их катодной обработки в растворах солей кальция (рис. 5–7) потенциал смещается в отрицательную сторону, свидетельствуя о структурных изменениях в поверхностных слоях Cu-, CuBi-, CuPbBi-электродов, вызванных внедрением кальция (табл. 4).

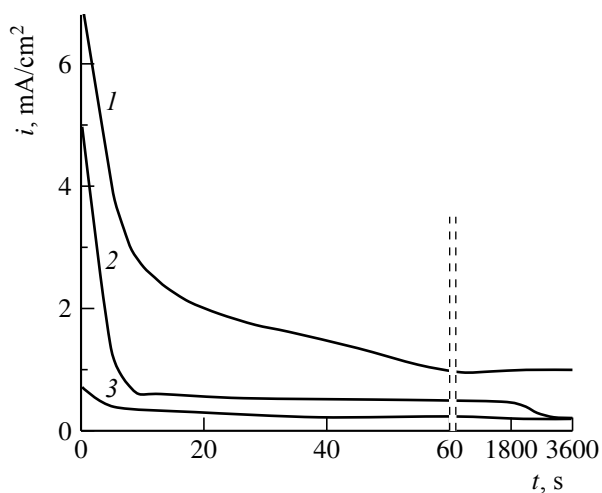


Рис. 5. Хронопотенциограммы процесса внедрения кальция в Cu-электрод из 0.1 М растворов: 1 – CaCl_2 , 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $E_{\text{к}} = -2.6$ В

Fig. 5. Chronoamperograms of the process of Ca intercalation into the Cu-electrode from 0.1 M solution: 1 – CaCl_2 , 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $E_{\text{к}} = -2.6$ V

Согласно результатам лазерного эмиссионного микроанализа (табл. 6), внедрение кальция в структуру матричных Cu-, CuBi-,

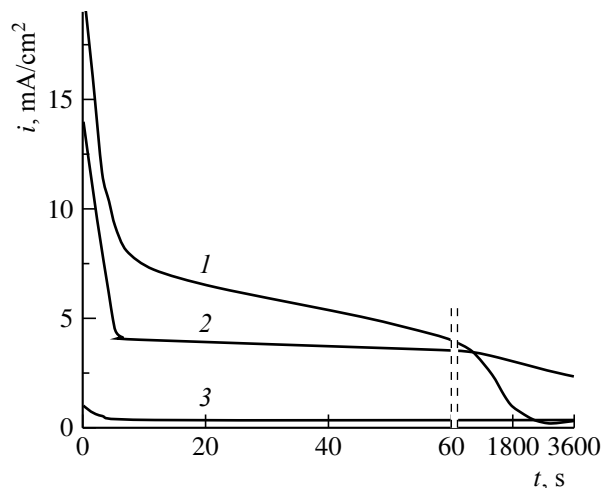


Рис. 6. Хронопотенциограммы процесса внедрения кальция в CuBi-электрод из 0.1 М растворов: 1 – CaCl_2 ; 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 3 – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ В

Fig. 6. Chronoamperograms of the process of Ca intercalation into the CuBi-electrode from 0.1 M solution: 1 – CaCl_2 ; 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 3 – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ V

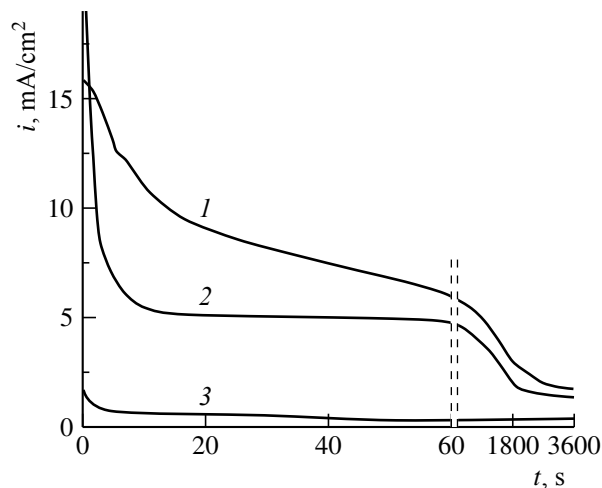


Рис. 7. Хронопотенциограммы процесса внедрения кальция в CuPbBi-электрод из 0.1 М растворов: 1 – CaCl_2 ; 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 3 – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $E_{\text{к}} = -2.6$ В

Fig. 7. Chronoamperograms of the process of Ca intercalation into the CuPbBi-electrode from 0.1 M solution: 1 – CaCl_2 ; 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 3 – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $E_{\text{к}} = -2.6$ V

CuPbBi-электродов на медной основе и активное продвижение вглубь зависят от природы материала матрицы электродов и от

Таблица 4 / Table 4

Диффузионно-кинетические характеристики катодного процесса на Cu-, CuBi-, CuPbBi-электродах в 0.1 М растворах солей кальция, $E_K = -2.6$ В

Diffusion-kinetic characteristics of the cathode process on Cu-, CuBi-, CuPbBi-electrodes in 0.1 M solution of calcium, $E_K = -2.6$ V

Электрод	Диффузионно-кинетические характеристики	Раствор соли		
		CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂	Ca(CH ₃ COO) ₂
Cu	$k_b 10^{-3}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{1/2}$	4.7 ± 0.02	11.8 ± 0.04	1.6 ± 0.04
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} 10^{-7} \text{моль}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	1.1 ± 0.02	0.4 ± 0.04	0.02 ± 0.04
	$i_{(0)}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	22.0	5.0	0.8
CuBi	$k_b 10^{-3}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{1/2}$	17.6 ± 0.04	24.7 ± 0.04	1.2 ± 0.03
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} 10^{-7} \text{моль}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	2.2 ± 0.04	1.6 ± 0.04	0.01 ± 0.03
	$i_{(0)}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	6.8	14.0	0.8
CuPbBi	$k_b 10^{-3}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{1/2}$	22.3 ± 0.05	46.5 ± 0.03	2.1 ± 0.05
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} 10^{-7} \text{моль}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	4.2 ± 0.05	2.0 ± 0.03	0.02 ± 0.05
	$i_{(0)}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	20.0	16.0	1.8

Таблица 5 / Table 5

Значения потенциалов Cu-, CuBi-, CuPbBi-электродов до (E_0) и после (E_K) поляризации в 0.1 М растворах CaCl₂, Ca(NO₃)₂, Ca(CH₃COO)₂, $E_K = -2.6$ В ($t_K = 30, 60, 120, 180$ мин)

The potentials of Cu-, CuBi-, CuPbBi-electrodes before (E_0) and after (E_K) the polarization process in 0.1 M solution of CaCl₂, Ca(NO₃)₂, Ca(CH₃COO)₂, $E_K = -2.6$ V ($t_K = 30, 60, 120, 180$ min)

Электрод	Потенциал, В	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂	Ca(CH ₃ COO) ₂
Cu	E_0	+0.41 ± 0.01	-0.14 ± 0.01	-0.12 ± 0.01
	$E_K, 30$ мин	-0.22 ± 0.02	-0.24 ± 0.01	-0.20 ± 0.01
	$E_K, 60$ мин	-0.51 ± 0.01	-0.31 ± 0.02	-0.26 ± 0.01
	$E_K, 120$ мин	-0.83 ± 0.01	-0.48 ± 0.01	-0.52 ± 0.02
	$E_K, 180$ мин	-1.30 ± 0.02	-0.64 ± 0.01	-0.70 ± 0.01
CuBi	E_0	-0.45 ± 0.02	-0.18 ± 0.01	-0.40 ± 0.01
	$E_K, 30$ мин	-0.62 ± 0.01	-0.50 ± 0.02	-0.48 ± 0.01
	$E_K, 60$ мин	-0.95 ± 0.01	-0.55 ± 0.01	-0.54 ± 0.02
	$E_K, 120$ мин	-1.38 ± 0.01	-0.60 ± 0.01	-0.61 ± 0.01
	$E_K, 180$ мин	-2.0 ± 0.01	-0.86 ± 0.01	-0.68 ± 0.01
CuPbBi	E_0	-0.38 ± 0.02	-0.35 ± 0.01	-0.30 ± 0.01
	$E_K, 30$ мин	-0.54 ± 0.01	-0.52 ± 0.02	-0.40 ± 0.02
	$E_K, 60$ мин	-0.72 ± 0.01	-0.62 ± 0.01	-0.44 ± 0.01
	$E_K, 120$ мин	-1.28 ± 0.01	-0.74 ± 0.02	-0.48 ± 0.01
	$E_K, 180$ мин	-2.00 ± 0.01	-0.85 ± 0.02	-0.50 ± 0.02

природы анионов раствора: наибольшее количество кальция в электродах обнаружено при их катодной обработке в хлоридном растворе. Рентгенофазовый анализ обнаружил в структуре Cu-электрода формирова-

ние твёрдого раствора α -CuCa (рис. 8), в структуре CuBiCa-электрода (рис. 9) – металлических фаз Cu и Bi, сложных оксидных систем, α -Bi₂O₃, β -Bi₂O₃, Cu₂O, твёрдого раствора CaBi и интерметаллического

Таблица 6 / Table 6

Содержание кальция в Cu-, CuBi-, CuPbBi-электродах после их катодной обработки в 0.1 М растворах CaCl₂, Ca(NO₃)₂, Ca(CH₃COO)₂, E_к = -2.6 В, %

Calcium content in the structure of Cu-, CuBi-, CuPbBi-electrodes after their cathode treatment in 0.1 M solution of CaCl₂, Ca(NO₃)₂, Ca(CH₃COO)₂, E_к = -2.6 V, %

Электрод	Раствор соли	Глубина, мкм			
		145	185	210	230
Ca _x Cu	CaCl ₂	11.2 ± 0.1	9.8 ± 0.4	8.3 ± 0.1	8.0 ± 0.2
	Ca(NO ₃) ₂	3.8 ± 0.1	2.6 ± 0.4	1.3 ± 0.1	1.0 ± 0.2
	Ca(CH ₃ COO) ₂	1.7 ± 0.1	0.8 ± 0.4	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.2
Ca _x CuBi	CaCl ₂	17.3 ± 0.2	12.4 ± 0.2	10.1 ± 0.2	9.6 ± 0.2
	Ca(NO ₃) ₂	24.2 ± 0.2	18.8 ± 0.2	10.6 ± 0.2	5.4 ± 0.2
	Ca(CH ₃ COO) ₂	1.6 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.5 ± 0.2	0.3 ± 0.2
Ca _x CuPbBi	CaCl ₂	46.2 ± 0.2	40.2 ± 0.2	26.4 ± 0.2	18.4 ± 0.2
	Ca(NO ₃) ₂	21.9 ± 0.2	16.8 ± 0.2	9.3 ± 0.2	5.6 ± 0.2
	Ca(CH ₃ COO) ₂	1.9 ± 0.2	1.3 ± 0.2	0.9 ± 0.2	0.8 ± 0.2

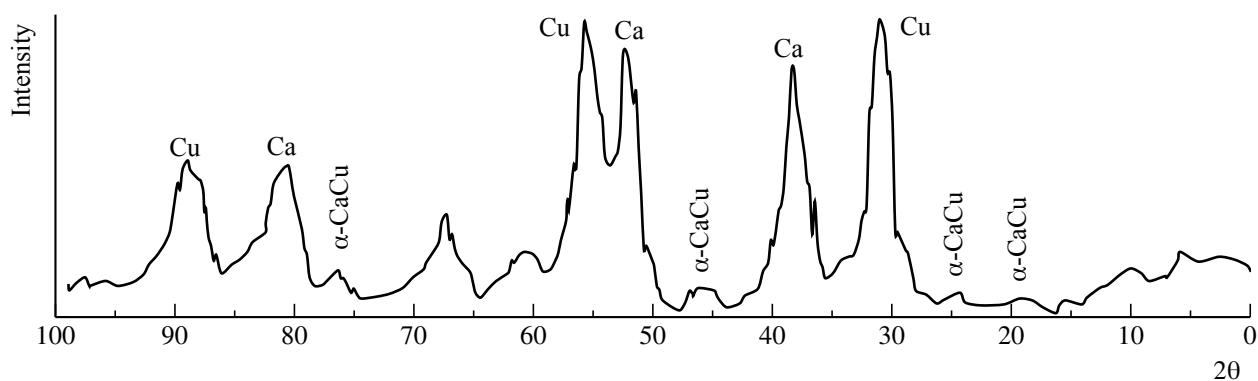


Рис. 8. Рентгенограмма CuCa-электрода, полученного путём катодной обработки Cu в 0.1 М растворе CaCl₂ при E_к = -2.6 В

Fig. 8. Diffractogram of CuCa-electrode obtained by cathodic treatment of copper in 0.1 M CaCl₂ solution, E_к = -2.6 V

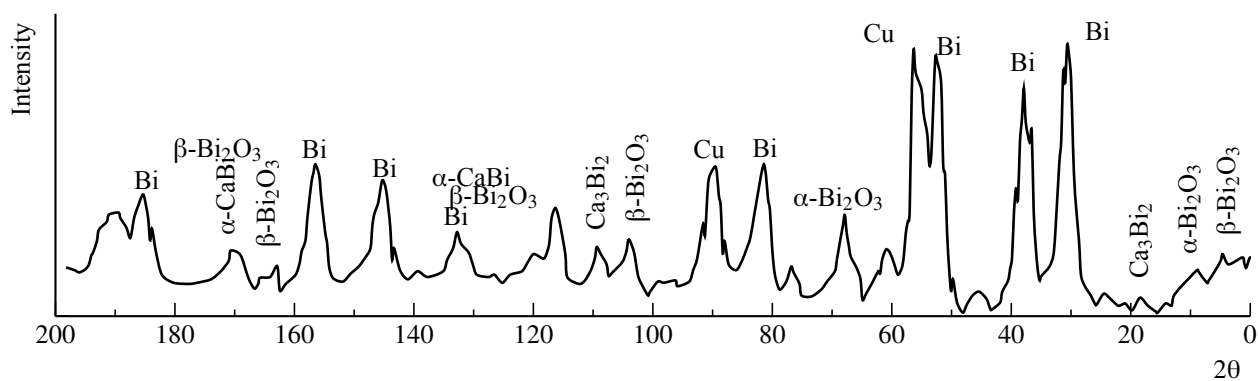


Рис. 9. Рентгенограмма CuBiCa-электрода, полученного путём катодной обработки CuBi-электрода в 0.1 М растворе CaCl₂, E_к = -2.6 В

Fig. 9. Diffractogram of CuBiCa-electrode obtained by cathodic treatment of CuBi-electrode in 0.1 M CaCl₂ solution, E_к = -2.6 V

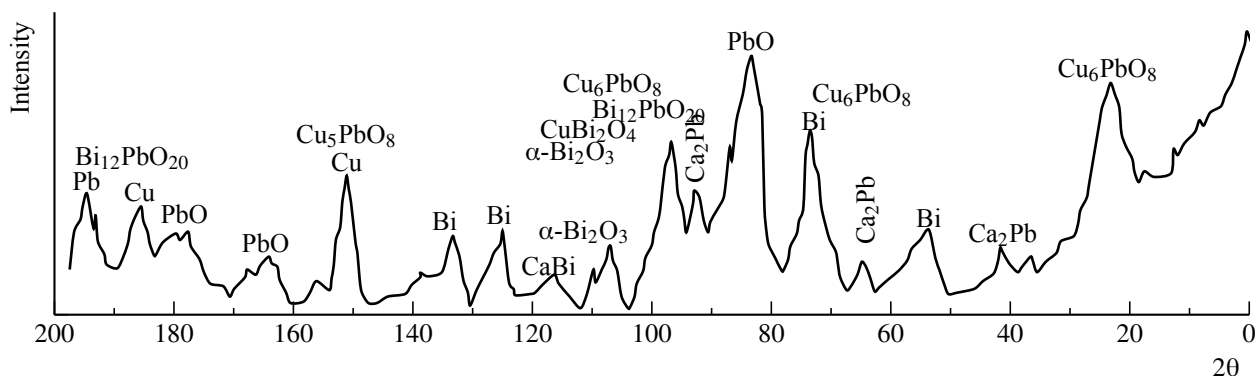


Рис. 10. Рентгенограмма CuPbBiCa-электрода, полученного путём катодной обработки CuPbBi-электрода в 0.1 М растворе CaCl₂, E_к = -2.6 В

Fig. 10. Diffractogram of CuPbBiCa-electrode obtained by cathodic treatment of CuPbBi-electrode in 0.1 M CaCl₂ solution, E_к = -2.6 V

соединения Ca₃Bi₂. В структуре CuPbBiCa-электрода (рис. 10) присутствуют металлические фазы Cu, Bi, Pb, твёрдый раствор CaBi, интерметаллиды Ca₃Bi₂, Ca₂Pb, оксиды различного стехиометрического состава: PbO, Pb₂O₃, Pb₃O₄, α-Bi₂O₃, β-Bi₂O₃, Bi₁₂PbO₂₀, CuBi₂O₄, Cu₆PbO₈.

С целью изучения влияния модифицирующих добавок на структуру матричных электродов и обратимость их работы в растворах соли кальция различного анионного состава были сняты потенциодинамические (ЦПДК) кривые. Сравнительный анализ этих кривых (рис. 11–20) показал, что в случае сплава CuCa (рис. 11) скорость процесса катодного внедрения – анодного растворения кальция в медной матрице к пятому циклу снижается, и, как следствие, снижается отдаваемая электродом ёмкость, как в катодном, так и в анодном полуциклах. Модифицирование медной матрицы висмутом (рис. 12) увеличивает скорость процесса почти вдвое. Отмечено, что на пятом цикле происходит смещение катодной и анодной кривой в область более отрицательных значений потенциала. Отдаваемая CuBiCa-электродом ёмкость в анодном полуцикле в шесть раз превышает ёмкость CuCa-электрода, что, на наш взгляд, связано с формированием в структуре меди дислокаций, повышающих скорость процесса внедрения кальция из нитратного раствора. Та-

кой ход кривых (см. рис. 12) может указывать на увеличение содержания соединений кальция в матричной структуре медно-висмутового электрода при разработке структуры CuBiCa-электрода от первого к пятому циклу, а также на структурные изменения, связанные с инжекцией вакансий.

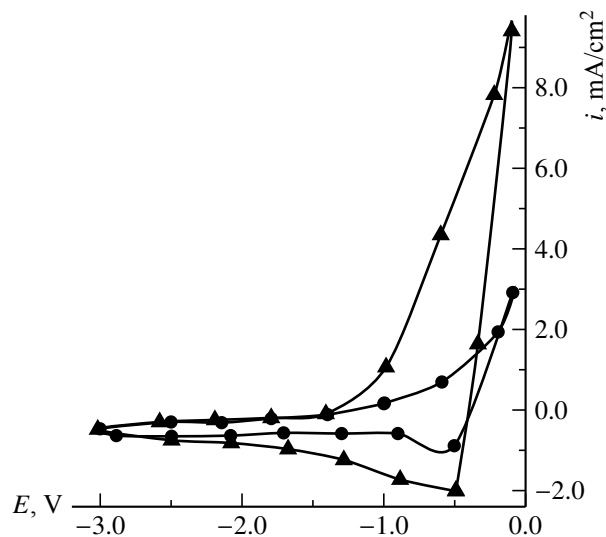


Рис. 11. Циклические потенциодинамические кривые CuCa-электрода, полученные в 0.1 М растворе Ca(NO₃)₂, E_к = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл

Fig. 11. Cyclic potentiodynamic curves of CuCa-electrode obtained in 0.1 M solution of Ca(NO₃)₂, (E_к = -2.6 V): ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

Введение в CuBi-матрицу свинца (рис. 13) приводит к дополнительному насыщению структуры атомами кислорода,

оксидными соединениями меди, свинца и висмута, что существенным образом влияет на формирование соединений кальция с компонентами электрохимического сплава CuPbBiCa. Наблюдаемые на циклических потенциодинамических кривых CuCa- (см. рис. 11) и CuBiCa- (см. рис. 12) электродов пики и площадки смещены для CuPbBiCa-электрода (см. рис. 13) в область отрица-

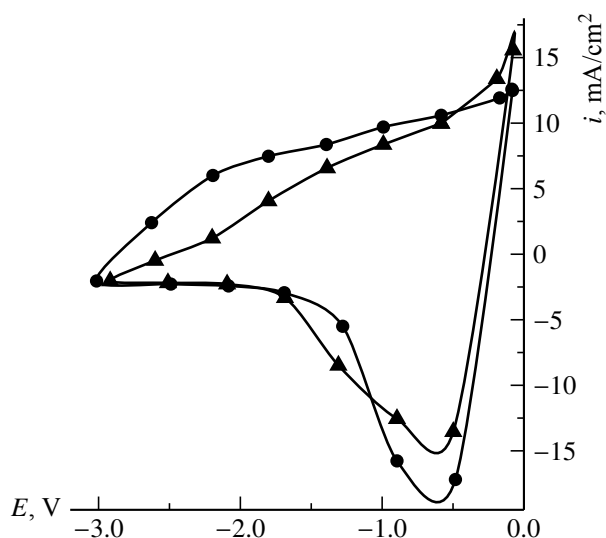


Рис. 12. Циклические потенциодинамические кривые CuBiCa-электрода, полученные в 0.1 М растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ В: \blacktriangle – 1-й цикл, \bullet – 5-й цикл

Fig. 12. Cyclic potentiodynamic curves of CuBiCa-electrode obtained in 0.1 M solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ V: \blacktriangle – 1st cycle, \bullet – 5th cycle

тельных значений потенциалов, что свидетельствует о формировании фаз, имеющих потенциал более отрицательный по значению, чем для фаз в CuCa- и CuBiCa-электродах. В то же время скорость процесса восстановления и растворения кальция по сравнению с CuBiCa-электродом снижается примерно втрое. Особенностью нитратных растворов является то, что в ходе процесса восстановления катионов из нитратного электролита электрохимически активный нитрат-анион стремится конкурировать с катионом, восстанавливается и встраивается в структуру исследуемого электрода, изменяя стехиометрический состав формирующегося сплава в результате нежелательных продуктов химической реакции. Скорость

процесса внедрения и окисления кальция в структуре матричных электродов на основе меди в зависимости от подложки увеличивается в ряду $\text{CuCa} < \text{CuPbBiCa} < \text{CuBiCa}$. Зависимость такого рода может быть связана с присутствием простых и двойных оксидов в структуре электродов и их накоплением в ходе циклирования.

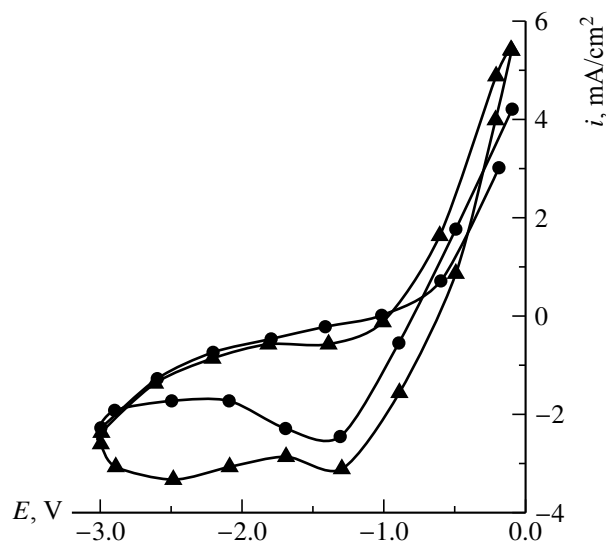


Рис. 13. Циклические потенциодинамические кривые CuPbBiCa-электрода, полученные в 0.1 М растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ В: \blacktriangle – 1-й цикл, \bullet – 5-й цикл

Fig. 13. Cyclic potentiodynamic curves of CuPbBiCa electrode obtained in 0.1 M solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ V: \blacktriangle – 1st cycle, \bullet – 5th cycle

В случае матричных электродов на свинцовой основе (рис. 14) модифицирование свинца висмутом не оказало существенного влияния на скорость процесса катодного внедрения – анодного растворения кальция. Модифицирование привело лишь к небольшому смещению тока, как на первом, так и на пятом циклах в анодную сторону, связанному с процессами образования оксидов в структуре, которые способны интеркалировать дополнительное количество ионов кальция и накапливать их в ходе циклирования. Для электродов на свинцовой основе можно отметить достаточно хорошую воспроизводимость токовой нагрузки в ходе циклирования. Гистерезис прямого и обратного хода в катодной области незначителен.

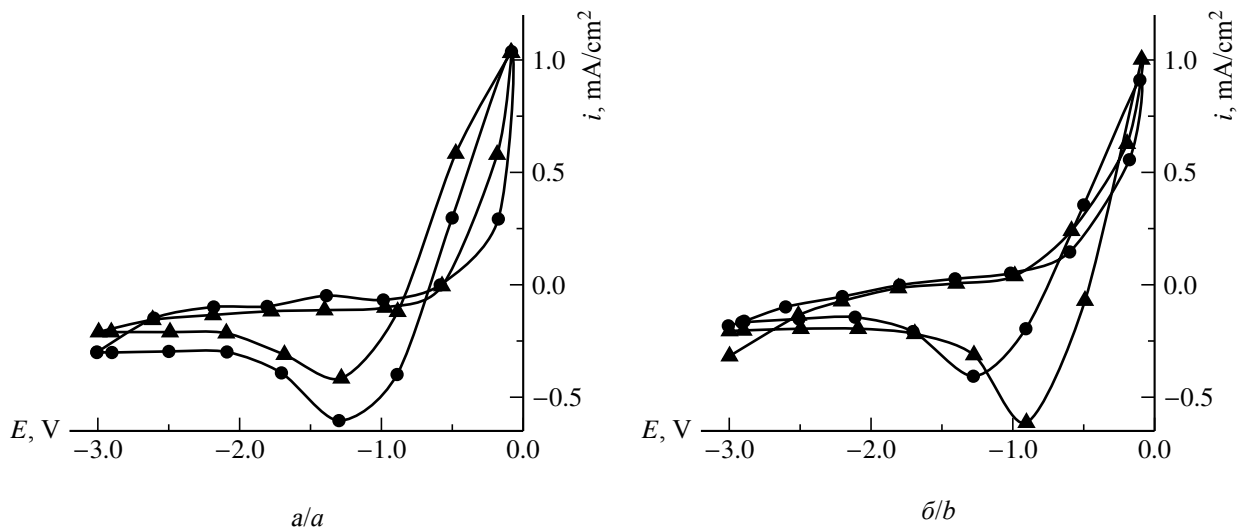


Рис. 14. Циклические потенциодинамические кривые PbCa- (а), PbBiCa- (б) электродов полученных в 0.1 М растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ В: \blacktriangle – 1-й цикл, \bullet – 5-й цикл

Fig. 14. Cyclic potentiodynamic curves of PbCa- (a), PbBiCa- (b) electrodes obtained in 0.1 M solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ V: \blacktriangle – 1st cycle, \bullet – 5th cycle

Это указывает на достаточно высокую стабильность исследуемых электродов.

PbCa-электрод, катодно-синтезированный в растворе $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (рис. 15, а), имеет характеристики и скорость формирования соединений кальция ниже, чем электрод, катодно-синтезированный в растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Очевидно, определённые за-

труднения диффузии ионов кальция связаны со свойствами растворов, содержащих ацетаты. Согласно результатам лазерной эмиссионной микроскопии (см. табл. 2) сплав PbCa, полученный в нитратном растворе, в процентном соотношении содержит в 4 раза больше кальция, чем сплав, полученный из ацетатного раствора. PbBiCa-электрод

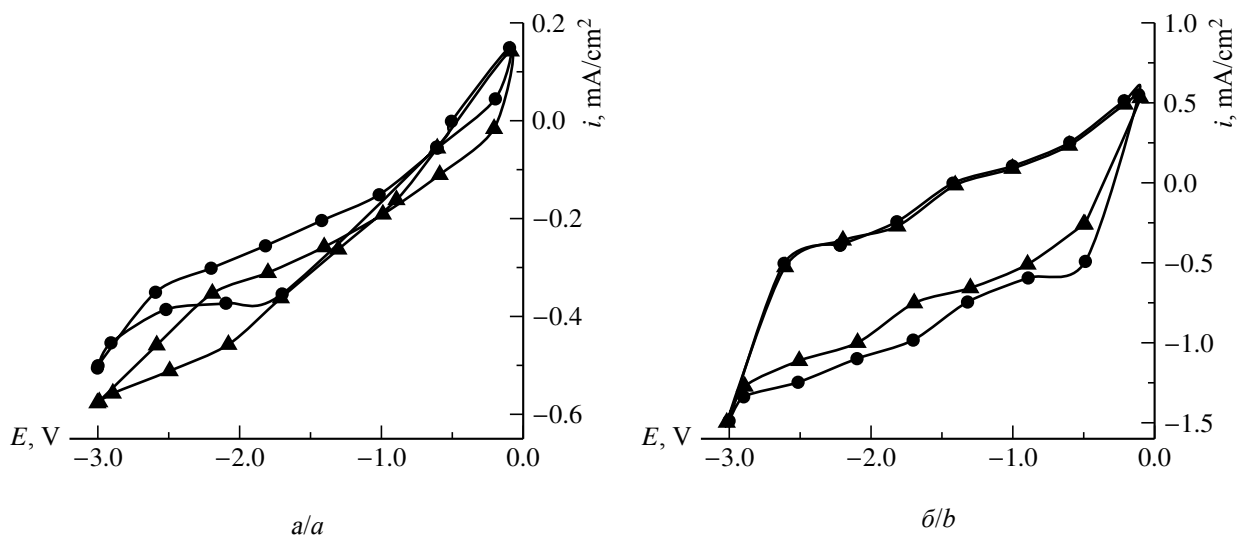


Рис. 15. Циклические потенциодинамические кривые PbCa- (а), PbBiCa- (б) электродов, полученных в 0.1 М растворе $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ В: \blacktriangle – 1-й цикл, \bullet – 5-й цикл

Fig. 15. Cyclic potentiodynamic curves of PbCa- (a), PbBiCa- (b) electrodes obtained in 0.1 M solution of $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $E_{\text{к}} = -2.6$ V: \blacktriangle – 1st cycle, \bullet – 5th cycle

(рис. 15, б), катодно-синтезированный в ацетатном растворе, имеет неудовлетворительную обратимость и существенные различия между скоростью растворения и формирования соединений кальция в структуре PbBi-сплава. Кроме того, на глубине 210 мкм для электрода, полученного из ацетатного раствора, (см. табл. 2) присутствие кальция обнаружить не удалось.

В ацетатном растворе катодно-синтезированные электроды на медной основе показали низкие скорости процесса внедрения кальция, что связано с особенностями строения и физико-химическими свойствами ацетат-анионов.

Сравнительный анализ результатов по циклированию CuCa-, CuBiCa- и CuPbBiCa-электродов в хлоридных растворах показал, что в случае CuCa- и CuBiCa-электродов гистерезис прямого и обратного хода в катодной области незначителен, что свидетельствует о высокой стабильности исследуемых систем (рис. 16–17). При этом ЦПДК прямого и обратного хода мало различаются по величинам тока.

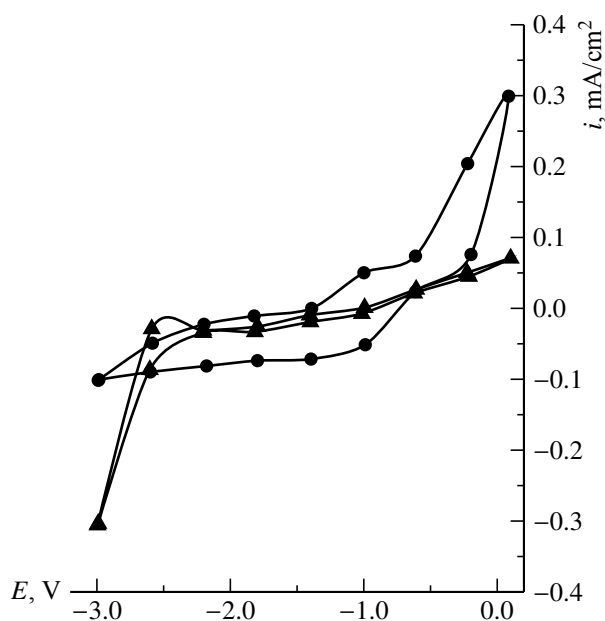


Рис. 16. Циклические потенциодинамические кривые CuCa-электрода, полученного в 0.1 М растворе CaCl₂, E_к = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл

Fig. 16. Cyclic potentiodynamic curves of CuCa-electrode obtained in 0.1 M solution of CaCl₂, E_к = -2.6 V: ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

Введение в матрицу CuCa-электрода висмута (см. рис. 17) приводит к резкому возрастанию плотности тока в анодной и катодной области потенциалов: на 1–2 порядка. Сохраняется высокая обратимость процесса катодного внедрения – анодного растворения кальция, а сам процесс значительно смещается в область отрицательных потенциалов. Это обусловлено высокой концентрацией кальция в матричном CuBiCa-электроде, сформированном при использовании хлоридного раствора, подтвержденной данными лазерной эмиссионной микроскопии (см. табл. 6). В катодной области потенциалов на циклических ПДК наблюдается пик тока, имеющий продолжительность в области потенциалов от -1.7 до -2.3 В, и его положение с циклированием практически не меняется, что может являться доказательством идентичности (в количественном и качественном отношении) формирующихся в составе электрода фаз.

Введение свинца в CuBiCa-электрод (рис. 18) приводит к смещению области потенциалов процесса циклирования из анод-

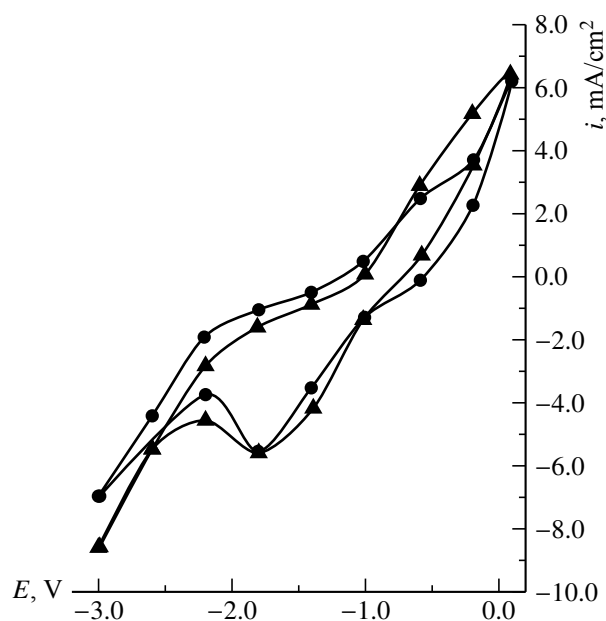


Рис. 17. Циклические потенциодинамические кривые CuBiCa-электрода, полученного в 0.1 М растворе CaCl₂, E_к = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл

Fig. 17. Cyclic potentiodynamic curves of CuBiCa-electrode obtained in 0.1 M solution of CaCl₂, E_к = -2.6 V: ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

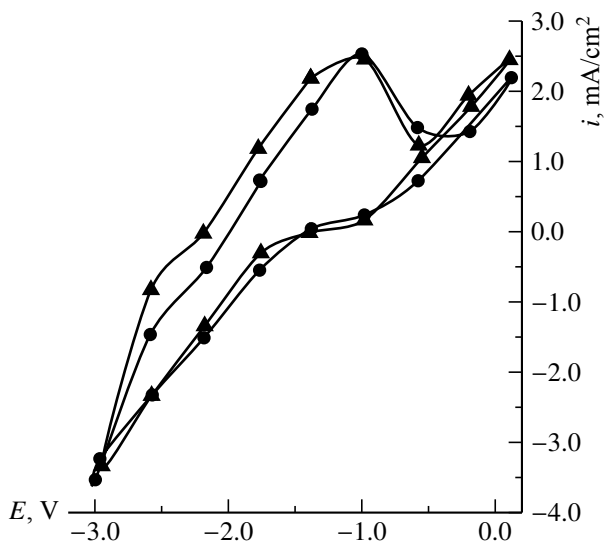


Рис. 18. Циклические потенциодинамические кривые CuPbBiCa-электрода, полученного в 0.1 М растворе CaCl₂, E_к = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл
 Fig. 18. Cyclic potentiodynamic curves of CuPbBiCa-electrode obtained in 0.1 M solution of CaCl₂, E_к = -2.6 V: ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

ного режима в катодный: от величины ~-0.6 В к диапазону ~-1.2—2.2 В. Максимум тока при катодных потенциалах пережидается в слабовыраженный предельный

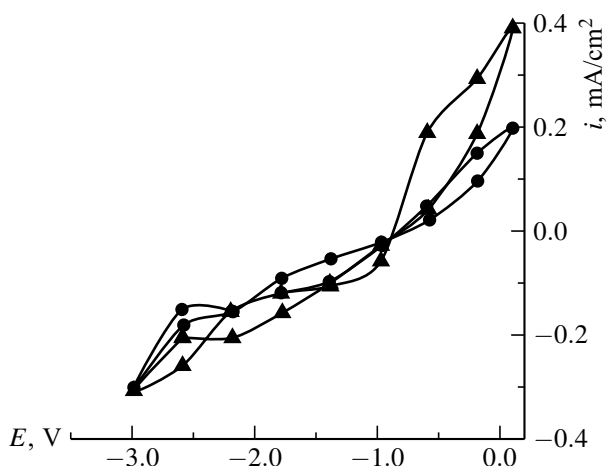


Рис. 19. Циклические потенциодинамические кривые PbCa-электрода, полученного в 0.1 М растворе CaCl₂, E_к = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл
 Fig. 19. Cyclic potentiodynamic curves of PbCa-electrode obtained in 0.1 M solution of CaCl₂, E_к = -2.6 V: ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

ток и, напротив, чётко выражен в области анодной ветви ЦПДК. Это указывает на затруднённость твёрдофазных превращений в структуре CuPbBiCa-электрода в результате заполнения части дефектов атомами свинца. Введение свинца в CuBiCa-электрод приводит к заметному снижению ёмкости на начальных циклах. Изменение плотности тока при циклировании, согласно [3, 4], объясняется затруднённостью или облегчением кристаллизационно-химической стадии формирования интерметаллидов вследствие снижения или увеличения концентрации дефектов потенциалоопределяющего металла в структуре электрода.

Сравнительный анализ ЦПДК на PbCa- и PbBiCa-электродах (рис. 19, 20) свидетельствует о снижении скорости формирования соединений кальция и отдаваемой электродами разрядной ёмкости в катодном и анодном полуциклах при введении в свинцовую матрицу висмута в процессе циклирования. Ёмкость PbCa-, PbBiCa-электродов на 1–2 порядка ниже по сравнению с CuCa-, CuBiCa-электродами. Активирую-

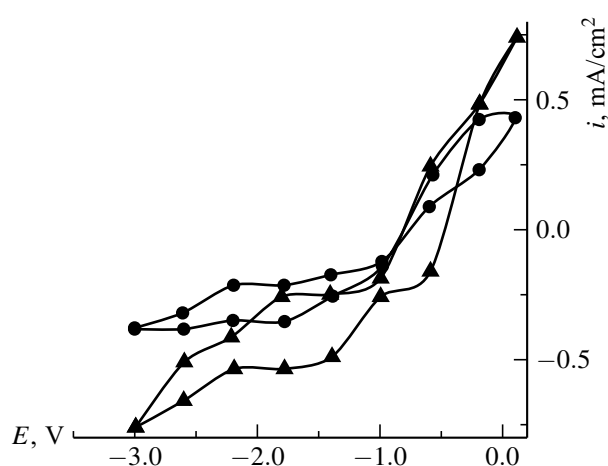


Рис. 20. Циклические потенциодинамические кривые PbBiCa-электрода, полученного в 0.1 М растворе CaCl₂, E_к = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл
 Fig. 20. Cyclic potentiodynamic curves of PbBiCa-electrode obtained in 0.1 M solution of CaCl₂, E_к = -2.6 V: ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

щее действие висмута в ходе циклирования подтверждено для электродов как на медной, так и на свинцовой основе. Введение свинца в матрицу CuBiCa-электрода приводящее к заметному снижению плотности рабочих токов, связано с присутствием простых и двойных оксидов в структуре электродов и их накоплением в ходе циклирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённых исследований установлено, что диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения кальция в медные и свинцовые электроды, модифицированные висмутом и свинцом, возрастают в ряду анионов: $\text{CH}_3\text{COO} \ll \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$, что обусловлено особенностями их строения и физико-химических свойств и, как следствие, возрастанием роли процессов ассоциации и сольватации в указанном ряду.

Установлено, что содержание кальция в поверхностном слое всех исследуемых электродов наиболее высокое, если его внедрять из раствора хлорида кальция в ДМФ. Присутствие в матрице электрода кислородсодержащих фаз, различающихся

по величине окислительно-восстановительного потенциала, способствует накоплению кальция в электроде.

Обнаружено, что при введении в состав медных и свинцовых электродов висмута и свинца благодаря возможности электронных переходов $\text{Cu(I)} \leftrightarrow \text{Cu(II)}$, $\text{Bi(II)} \leftrightarrow \text{Bi(III)}$, $\text{Pb(II)} \leftrightarrow \text{Pb(IV)}$, способных проникать в электроды в больших количествах на значительную глубину, повышается их эффективность циклирования и отдаваемая электродами ёмкость.

Полученные результаты позволяют рекомендовать метод катодного внедрения как эффективный и перспективный при разработке технологии получения кальциевых матричных анодов на основе меди и свинца, модифицированных свинцом и висмутом. Сопоставление модифицированных кальцием в растворе его солей, различающихся анионным составом, матричных электродов показывает, что неоспоримое предпочтение при разработке технологии следует отдать растворам хлорида кальция. В этом случае введение висмута в медный электрод вместе со свинцом сопровождается не просто ускорением процесса внедрения кальция, но и значительным синергетическим эффектом даже на значительной глубине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербинина О. Н., Попова С. С., Медведева Н. Г. Процесс внедрения кальция в медно-висмутовый тонкоплёночный электрод // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52, № 7. С. 69–72.
2. Щербинина О. Н., Попова С. С., Медведева Н. Г. Электрохимическое модифицирование матричных структур на основе свинца кальцием // Журн. прикладной химии. 2009. Т. 182, № 4. С. 19–21.
3. Ольшанская Л. Н., Попова С. М., Закирова С. М. Влияние природы третьего компонента на кинетические закономерности электрохимического формирования сплава Li-Al на алюминии // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 8. С. 951–958.
4. Гутерман В. Е., Григорьев В. П., Саенко О. Е. // Зарядно-разрядные характеристики литий содержащих алюминиевых сплавов в неводных растворах. Влияние легирующих компонентов на эффективность циклирования лития // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 7. С. 852–858.
5. Попова С. С., Ольшанская Л. Н., Поминова Т. В. Влияние природы аниона на электрохимическую литизацию графита в ацетонитрильных растворах // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 4. С. 412–417.
6. Шлугер М. А., Ток Л. Д. Гальванические покрытия в машиностроении : справочник : в 2 т. / под ред. М. А. Шлугера, Л. Д. Тока. М. : Машиностроение, 1985. Т. 2. 248 с.
7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М. : Химия, 1967. 856 с.
8. Лякишева Н. П. Диаграммы состояния металллических систем : в 2 т. М. : Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
9. Кабанов Б. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г. Внедрение – новое направление в изучении кинетики электрохимического выделения и растворения металлов // Кинетика сложных электрохимических реакций. М. : Наука, 1981. С. 200–239.

REFERENCES

1. Shcherbinina O. N., Popova S. S., Medvedeva N. G. Protsess vnedreniya kal'tsiya v medno-vismutovyy tonkoplennchnyy elektrod [The process of intercalation of calcium into a copper-bismuth thin-film electrode]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of Higher Schools. Chemistry and Chemical Technology], 2009, vol. 52, no. 7, pp. 69–72 (in Russian).
2. Shcherbinina O. N., Popova S. S., Medvedeva N. G. Elektrokhimicheskoye modifitsirovaniye matrichnykh struktur na osnove svintsa kal'tsiyem [Electrochemical modification of matrix structures based on lead by calcium]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2009, vol. 182, no. 4, pp. 19–21 (in Russian).
3. Olshanskaya L. N., Popova S. S., Zakirova S. M. Vliyaniye prirody tret'yego komponeta na kineticheskiye zakonomernosti elektrokhimicheskogo formirovaniya splava Li-Al na alyuminiiii [Influence of the nature of the third component on the kinetic regularities of the electrochemical formation of Li-Al alloy on aluminum]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2000, vol. 36, no. 8, pp. 951–958 (in Russian).
4. Guterman V. E., Grigoriev V. P., Saenko O. E. Zaryadno-razryadnyye kharakteristiki litiy soderzhashchikh alyuminiyevykh spлавov v nevodnykh rastvorakh. Vliyaniye legiruyushchikh komponentov na effektivnost' tsiklirovaniya litiya [Charging-discharging characteristics of lithium-containing aluminum alloys in non-aqueous solutions. Effect of alloying components on the efficiency of lithium cycling]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1994, vol. 30, no. 7, pp. 852–858 (in Russian).
5. Popova S. S., Olshanskaya L. N., Pominoва T. V. Vliyaniye prirody aniona na elektrokhimicheskuyu litizatsiyu grafita v atsetonitril'nykh rastvorakh [Influence of the anion nature on the electrochemical lithiation of graphite in acetonitrile solutions]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2002, vol. 38, no. 4, pp. 412–417 (in Russian).
6. Shluger M. A., Tok L. D. *Gal'vanicheskiye pokrytiya v mashinostroyenii*. Spravochnik : v 2 t. Pod red. M. A. Shlugera, L. D. Toka [Galvanic coatings in mechanical engineering : in 2 vols. Ed. by M. A. Shluger, L. D. Tok]. Moscow, Mashinostroyeniye, 1985, vol. 2, 248 p.
7. Fetter K. *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Electrochemical kinetics]. Moscow, Khimiya, 1967. 856 p. (in Russian).
8. Lyakisheva N. P. *Diagrammy sostoyaniya metallicheskih sistem* : v 2 t. [Diagrams of the state of metallic systems : in 2 vol.] Moscow, Mashinostroyeniye, 1996, vol. 1, 992 p.
9. Kabanov B. N., Astakhov I. I., Kiseleva I. G. Vnedreniye – novoye napravleniye v izuchenii kinetiki elektrokhimicheskogo vydeleniya i rastvoreniya metallov [Introduction – a new direction in the study of kinetics of electrochemical separation and dissolution of metals]. *Kinetika slozhnykh elektrokhimicheskikh reaktsiy* [Kinetics of complex electrochemical reactions]. Moscow, Nauka, 1981, pp. 200–239 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Щербинина Оксана Николаевна – кандидат химических наук, докторант, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А. Мобильный телефон: +7(962) 616-20-93, e-mail: schvabauer11@mail.ru

Мурзагалиев Арман Навиллаевич – кандидат технических наук, ведущий сотрудник, Когалымский филиал ООО «Буровая компания Евразия». Служебный тел.: +7(34667) 4-41-45, e-mail: kz-arman@mail.ru

Попова Светлана Степановна – доктор химических наук, профессор, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А. Служебный тел.: 8(9378) 19-37-48, e-mail: tep@techn.sstu.ru

УДК 544.6.018.462.42:537.311.31:621.352.6

МЕХАНИЗМЫ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ВЫСОКОИЗБИРАТЕЛЬНЫХ МЕМБРАНАХ С ГРАНУЛИРОВАННЫМ ДОНОРОМ

И. Ю. Прохоров[✉]

Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина»
83114, Донецк, ул. Розы Люксембург, 72

[✉] E-mail: iprokh@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.17 г.

Представлен анализ экспериментальных данных по протонной проводимости и проницаемости мембран на основе поливинилового спирта, модифицированных протонированными наночастицами монтмориллонита в диспергированном или гранулированном состоянии. Анализ избирательности с позиций плотности носителей в уравнении Нернста–Эйнштейна удовлетворительно объясняет свойства мембран с изолированными наночастицами донора, но не описывает поведение электролитов с гранулированным донором. Ионная проводимость таких электролитов количественно и качественно соответствует модели переноса заряда между сферическими гранулами с высокой собственной ионной проводимостью на участке перед порогом физической перколяции.

Ключевые слова: полимерно-композитные мембраны, протонный донор, ионная проводимость, проницаемость, избирательность.

MECHANISMS OF PROTONIC CONDUCTIVITY IN HIGHLY SELECTIVE MEMBRANES CONTAINING GRANULATED DONOR

Igor Yu. Prokhorov[✉], ORCID: 0000-0003-2552-2684, e-mail: iprokh@mail.ru

Federal State Institution “A. A. Galkin Donetsk Physical & Technical Institute”
72, R. Luxemburg Str., Donetsk, 83114

Received 10.09.17

Previously obtained experimental data on protonic conductivity and permeability of polyvinyl alcohol based membranes modified using the protonated montmorillonite nanoparticles in either granulated or degranulated condition are analyzed. Interpretation of the data in terms of charge carrier density using the Nernst–Einstein equation appears to be satisfactory only for membranes containing the isolated donor nanoparticles but rather unsatisfactory in the case of granulated donor. However, ionic conductivity of the last electrolytes can be both qualitatively and quantitatively described by the model of charge transfer between spherical granules possessing high intrinsic ionic conductivity in the pre-percolation range.

Key words: polyvinyl alcohol, nanocomposite membranes, protonic conductivity, permeability, selectivity.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-3-159-169

ВВЕДЕНИЕ

Современная «большая» энергетика, несмотря на уже заметные в ряде стран трудности с поступлением разных видов ископаемого топлива от угля до урана, неохотно и только за счёт государственной поддержки внедряет «зелёные тари-

фы» и подключает к сетям возобновляемые источники, прежде всего, ветрогенераторы и солнечные батареи [1, 2]. Причина этого очевидна – внесение неконтролируемых погодных колебаний в электрические сети при сравнительно небольшом вкладе в генерацию, не решающем никаких проблем. Максимальный допустимый теоретический

вклад возобновляемых источников, например, в Российской Федерации, составляет лишь 25% [2].

Тем не менее в мировой энергетике планируется переход на 100% возобновляемых источников примерно к 2050 г. [3]. Предполагаются следующие основные механизмы компенсации непостоянной электрической генерации: на сезонном уровне – гидроаккумулирующие станции (ГАЭС), в суточном масштабе – аккумуляторы, в других масштабах – водород. Следовательно, вся поддающаяся прогнозированию на современном уровне технологии энергетика постуглеродного периода определяется возможностями хранения энергии в промышленных масштабах.

Однако ГАЭС требуют особых горно-гидрологических условий и возможны далеко не во всех регионах. Что касается аккумуляторных батарей, то разработки наиболее перспективных натрий-серных систем с твёрдым керамическим электролитом на основе бета-глинозёма были приостановлены после взрыва районной аккумуляторной станции производства компании NGK Insulators при ТЭС Цукуба (Япония) в 2011 г. [4], а ведущиеся в последние годы работы по созданию промышленных литий-ионных батарей [5] обходятся слишком дорого и также не застрахованы от взрывов и возгорания.

Водородная энергетика в связи с крайним неудобством хранения водорода ввиду его лёгкости, низкой сжимаемости и взрывоопасности в последние годы сближается с метанольной. Доказательством жизнеспособности данного направления служит многолетняя успешная деятельность завода по производству «зелёного» метанола из выбрасываемого в атмосферу углекислого газа и воды за счёт энергии альтернативных источников, принадлежащего исландской компании Carbon Recycling International Inc. (CRI) [6]. В этом направлении ведёт свои разработки и немецкая корпорация Siemens [6, 7].

Следует, однако, отметить, что синтез различных видов органического топлива из CO_2 и водорода, получаемого обычным электролизом, не полностью свободен от главного недостатка водородной энергетики – необходимости хранения водорода, хотя и непродолжительное время, в пределах производственного цикла. Поэтому Siemens разрабатывает также технологии мембранного электролиза, позволяющие соединить все стадии синтеза в одном процессе и тем самым избежать упомянутого недостатка.

Однако электролиз с использованием коммерческих перфторированных мембран типа Nafion возможен только в разбавленных растворах метанола из-за высокой проницаемости таких мембран. Оставляющая желать лучшего избирательность коммерческих мембран предопределяет также такие характеристики метанольных ячеек, как опасность отравления, низкий КПД использования топлива и срок службы в плане отравления катализатора, высокий удельный вес топливной смеси. Поэтому вопрос о создании новых протонпроводящих материалов с высокой избирательностью приобретает всё большую актуальность.

В предыдущей работе [8] была продемонстрирована возможность создания мембран на основе поливинилового спирта (ПВС) с протонным донором в виде модифицированного монтмориллонита (H^+ -ММТ) в гранулированном состоянии, обладающих рекордной избирательностью на уровне $10^5 \text{ См}\cdot\text{с}/\text{см}^3$, что объяснялось дополнительным допированием матрицы кислотой, физически связанной внутри гранул.

В данной статье показано, что такое объяснение не является вполне удовлетворительным ни качественно, ни количественно, и предложена модель переноса заряда между гранулами вблизи порога перколяции с учётом поляризации гранул в приложенном электрическом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Ионная проводимость, проницаемость и избирательность

Мембраны на основе поливинилового спирта, модифицированные протонированными наночастицами монтмориллонита в диспергированном или гранулированном состоянии, были получены методом шликерного литья из разбавленных водных растворов и спиртово-боратного сшивания. Основным результатом по избирательности, которая в случае мембран с гранулированным донором достигает 10^5 См·с/см³, что на порядок выше избирательности классических электролитов на основе ПВС и почти на два порядка выше избирательности классических перфторированных материалов, дублирован на рис. 1. Все полученные данные в численном виде даны в таблице.

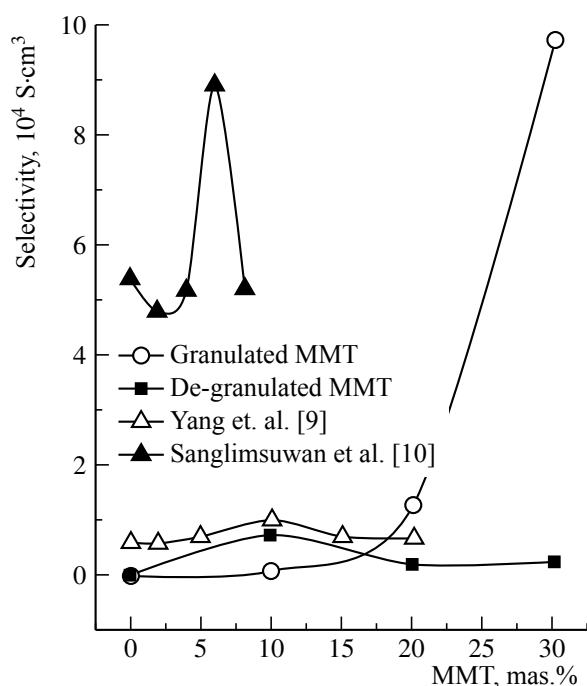


Рис. 1. Избирательность композитных плёнок ПВС+Н⁺-ММТ с гранулированным и диспергированным донором в сравнении с литературными данными [9, 10]

Fig. 1. Selectivity of composite films PVA+H⁺-MMT containing granulated or de-granulated donor compared with literature data [9, 10]

Ионная проводимость, проницаемость и избирательность мембран из кристаллического ПВС с диспергированным или гранулированным донором

Ionic conductivity, permeability, and selectivity of crystalline PVA based membranes containing granulated or de-granulated donor

Параметры	Количество ММТ, мас. %			
	0	10	20	30
Диспергированный ММТ				
Проводимость, 10 ⁻³ См/см	0.0296	0.0444	0.156	0.556
Проницаемость, 10 ⁻⁸ см ² /с	9.41	0.59	7.62	20
Избирательность, 10 ⁴ См·с/см ³	0.03	0.75	0.2	0.28
Гранулированный ММТ				
Проводимость, 10 ⁻³ См/см	0.0296	0.156	2.27	4.12
Проницаемость, 10 ⁻⁸ см ² /с	9.41	14.9	17.6	4.23
Избирательность, 10 ⁴ См·с/см ³	0.03	0.1	1.29	9.74

Плотность монтмориллонита

Поскольку в настоящей работе впервые использован гранулированный донор, для оценок и расчётов необходимо знать его теоретическую плотность и плотность гранул, т. е. идеальную насыпную плотность. Справочные значения в этом случае ненадёжны, так как состав и свойства минералов могут меняться в широких пределах.

С этой целью сухой порошок ММТ в состоянии поставки был подвергнут холодному изостатическому прессованию при высоких давлениях. Плотность полученных прессовок измерялась методом гидростатического взвешивания в парафиновых оболочках. Результаты представлены на рис. 2. Для сравнения показаны также справочные плотности родственных минералов той же группы. Экспериментальные точки были с высокой точностью аппроксимированы одним из уравнений уплотнения, показанным на графике, которое даёт теоретиче-

скую плотность донора и плотность гранул 1706 и 1100 кг/м³ соответственно.

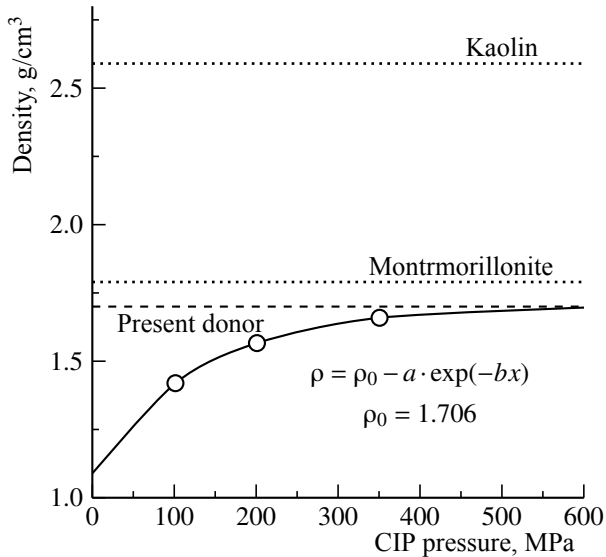


Рис. 2. Уплотнение сухого монтмориллонита как функция давления ХИП и справочные плотности других глинистых минералов

Fig. 2. Densification of dry montmorillonite as a function of CIP pressure and reference densities of some other clay minerals

ПРОТОННЫЕ ДОНОРЫ

Плотность носителей заряда

Для оценки влияния привнесённых доноров носителей заряда целесообразно привести экспериментальные данные к плотности носителей заряда n . Для этого можно воспользоваться уравнением Нернста-Эйнштейна для ионных проводников в виде [11]:

$$\sigma = \frac{e^2 n D}{f k T}, \quad (1)$$

где σ – ионная проводимость, e – элементарный заряд иона, n – концентрация носителей заряда, D – коэффициент диффузии, f – фактор Хейвена, отражающий вклад носителей данного типа в диффузионный перенос.

В качестве коэффициента диффузии можно в первом приближении взять проницаемость Π . Такое приближение оправдано тем, что методика измерения проницаемости (см. [8]) практически не отличается от методики измерения коэффициента диффузии, и, следовательно, проницаемость можно рассматривать как коэффициент диффузии метанола в исследуемом материале. Разумеется, коэффициент диффузии ионов водорода будет несколько отличаться от экспериментальных значений проницаемости для метанола, но этим отличием можно пренебречь ввиду близких значений D для молекул близких размеров [11] при оценках изменений в несколько порядков.

В таком приближении и в предположении простого механизма диффузии, при котором фактор Хейвена $f = 1$, плотность носителей пропорциональна избирательности с постоянным множителем:

$$n \approx \frac{\sigma k T}{\Pi e^2} = \lambda \frac{k T}{e^2}, \quad (2)$$

где λ – избирательность.

Результаты такого пересчёта экспериментальных данных, приведённых на рис. 1, представлены на рис. 3. Видно, что плотность носителей меняется с содержанием протонного донора в пределах 4 порядков между 10^{19} и 10^{23} см⁻³.

Массовая эмиссия ионов

Это максимальный структурно-нечувствительный предел, в котором от размера частиц и структуры ничего не зависит, всё определяется только массой загруженного донора. Предполагается, что все молекулы ММТ, как на поверхности, так и в глубине частиц, протонированы и эмитируют по 2 иона H⁺.

В этом случае плотность носителей $n_1(x)$ как функцию содержания донора нетрудно записать в виде

$$n_1(x) = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{2x}{\frac{x}{\rho_{\text{ММТ}}} + \frac{1-x}{\rho_{\text{ПВС}}}}. \quad (3)$$

Здесь x – массовая доля ММТ в композите, $0 \leq x \leq 0.4$, $\mu = 78$ г/моль – молекулярная масса кремневой кислоты H₂SiO₃, в которую превращается донор в результате

протонирования, $\rho_{\text{ММТ}}$ и $\rho_{\text{ПВС}}$ – теоретические плотности донора и матрицы, равные 1706 и 1250 кг/м³ соответственно.

Рассчитанные по формуле (3) значения представлены верхней, пунктирной, линией на рис. 3.

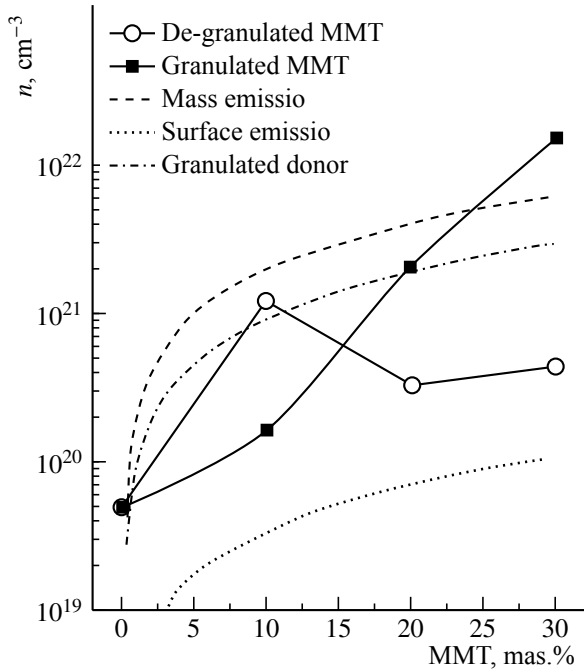


Рис. 3. Экспериментальная плотность носителей и расчётные пределы их эмиссии донором в различных предположениях о механизмах эмиссии

Fig. 3. Experimental data based estimations of charge carrier density and predicted ion emission limits in various assumptions about emission mechanisms

Поверхностная эмиссия ионов

Это более реалистичный случай, когда ионы эмитируются только молекулами на поверхности монофракционных сферических наночастиц, равномерно распределённых в матрице. Тем самым появляется структурный параметр d – диаметр частицы, определяющий удельную поверхность донора в 1 г композита $S_d(x) = 6x/\rho_{\text{ММТ}}d$.

Чтобы оценить число молекул на этой поверхности, введём молекулярный объём $v = \mu/\rho_{\text{ММТ}} = 0.076 \cdot 10^{-27}$ м³, молекулярный диаметр $\delta = (6v/\pi)^{1/3} = 0.526 \cdot 10^{-9}$ м и молекулярную поверхность $s = \pi\delta^2 = 0.869 \times 10^{-18}$ м² донора (в представлении шаро-

образной молекулы). Тогда плотность эмитируемых носителей $n_2(x)$ как функцию содержания донора и структурного параметра можно выразить следующим образом:

$$n_2(x) = \frac{24x}{\pi\delta^2 d \rho_{\text{ММТ}}} \cdot \frac{1}{\frac{x}{\rho_{\text{ММТ}}} + \frac{1-x}{\rho_{\text{ПВС}}}} \quad (4)$$

Сравнивая формулы (3) и (4), нетрудно заметить, что $n_2(x)$ меньше массового предела $n_1(x)$ на величину порядка d/δ . Иными словами, плотность привнесённых носителей стремится к нулю при укрупнении частиц до макроскопических размеров или к массовому пределу при измельчении частиц до молекулярных размеров.

Рассчитанные по формуле (4) значения представлены на рис. 3 нижней, точечной, линией.

Гранулированный донор

Наиболее реалистичный случай, когда наночастицы объединены в гранулы с достаточно высокой пористостью и проницаемостью. Как и в случае диспергированных частиц, роль донора играет их поверхность (см. уравнение (4)), но к эмитируемой ею плотности носителей добавляется постоянный массовый вклад, обусловленный заполняющей свободный объём гранул кислотой, которая использовалась для ионного обмена.

Если известна кажущаяся плотность гранул $\rho_{\text{Гр}}$, то занятый ими объём в 1 г композита составит $x/\rho_{\text{Гр}}$, а объём пор, занятый кислотой, будет равен $x(1 - \rho_{\text{Гр}}/\rho_{\text{ММТ}})/\rho_{\text{Гр}}$. Обозначим плотность кислоты $\rho_{\text{Кис}} = 1840$ кг/м³ (серная кислота), тогда суммарную плотность носителей можно записать в виде

$$n_3(x) = \frac{24x}{\pi\delta^2 d \rho_{\text{Гр}}} \cdot \frac{1}{\frac{x}{\rho_{\text{Гр}}} + \frac{1-x}{\rho_{\text{ПВС}}}} + \frac{2x}{\mu_{\text{Кис}}} \cdot \frac{\rho_{\text{Кис}}}{\rho_{\text{Гр}}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{Гр}}}{\rho_{\text{ММТ}}}\right) \cdot \frac{1}{\frac{x}{\rho_{\text{Гр}}} + \frac{1-x}{\rho_{\text{ПВС}}}} \quad (5)$$

Здесь $\mu_{\text{Кис}} = 162.7 \cdot 10^{-27}$ кг в случае H₂SO₄.

Отметим, что второе слагаемое, характеризующее массовый донор, в большинстве случаев будет много больше первого слагаемого, что позволяет пренебречь здесь поверхностной эмиссией. Рассчитанные по формуле (5) значения представлены на рис. 3 средней, штрихпунктирной, линией.

Обсуждение

Как следует из рис. 3, из трёх вышерассмотренных «донорских» механизмов только третий механизм (3) описывает экспериментальные данные, по крайней мере, с точностью до порядка. В применении к нанодонорам под «гранулами» следует, очевидно, понимать адсорбированные и интеркалированные слои с высокой кислотностью. Спад плотности носителей при высоких концентрациях частиц можно в этом случае объяснить объединением наночастиц в микрогранулы и уменьшением доли адсорбционных слоёв, хотя возможны и другие механизмы [12]. Однако в применении к гранулированным донорам формула (5) работает плохо как количественно, так и качественно.

Быстрый рост числа ионов при приближении к перколяционному пределу [13] можно объяснить аналогом туннелирования электронов через всё более узкие промежутки между частицами высокопроводящей фазы. Этот механизм и будет рассмотрен ниже.

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА МЕЖДУ ГРАНУЛАМИ

Когда концентрация донора в электролите низка, его частицы находятся далеко друг от друга и могут рассматриваться как изолированные. В таком состоянии проводимость материала будет, очевидно, слабо зависеть от содержания наполнителя, если не считать чисто донорского эффекта, т. е. обогащения матрицы избыточными носителями, который, как было показано выше, слишком слаб, чтобы объяснить полученные значения. Действительно, как бы-

ло показано в предыдущей работе [8], ионная проводимость исследуемого материала практически не зависит от содержания наполнителя при его значениях, меньших или равных 10 мас. %.

Но по мере уменьшения расстояния между частицами наполнителя в приложенном для измерения проводимости электрическом поле они могут вступать во взаимодействие, усиливающееся в дальнейшем вплоть до достижения перколяционного предела. (Один из возможных механизмов такого предперколяционного взаимодействия будет рассмотрен ниже.)

Сферический ионный проводник в электрическом поле

Как известно [14], металлический шар в однородном электрическом поле поляризуется. При этом на его поверхности возникают электрические заряды противоположных знаков, равные

$$Q = \pm 3\pi R^2 \varepsilon E_0, \quad (6)$$

и создающие дипольный момент, пропорциональный объёму шара:

$$p = 4\pi R^3 \varepsilon E_0, \quad (7)$$

где R – радиус шара, E_0 – напряжённость поля, ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится шар. Поскольку дипольный момент по определению равен произведению величины зарядов Q на расстояние между ними l , интегральное смещение положительных и отрицательных зарядов в металлическом шаре составляет

$$l = \frac{4}{3}R = \frac{2}{3}D \quad (8)$$

и не зависит ни от поля, ни от свойств шара и среды. Эта ситуация схематически представлена на рис. 4, а.

Следует отметить, что в металлическом шаре носители заряда – электроны при малых полях – не могут покинуть пределов шара ввиду высокой энергии выхода, и поэтому геометрия задачи при приложении

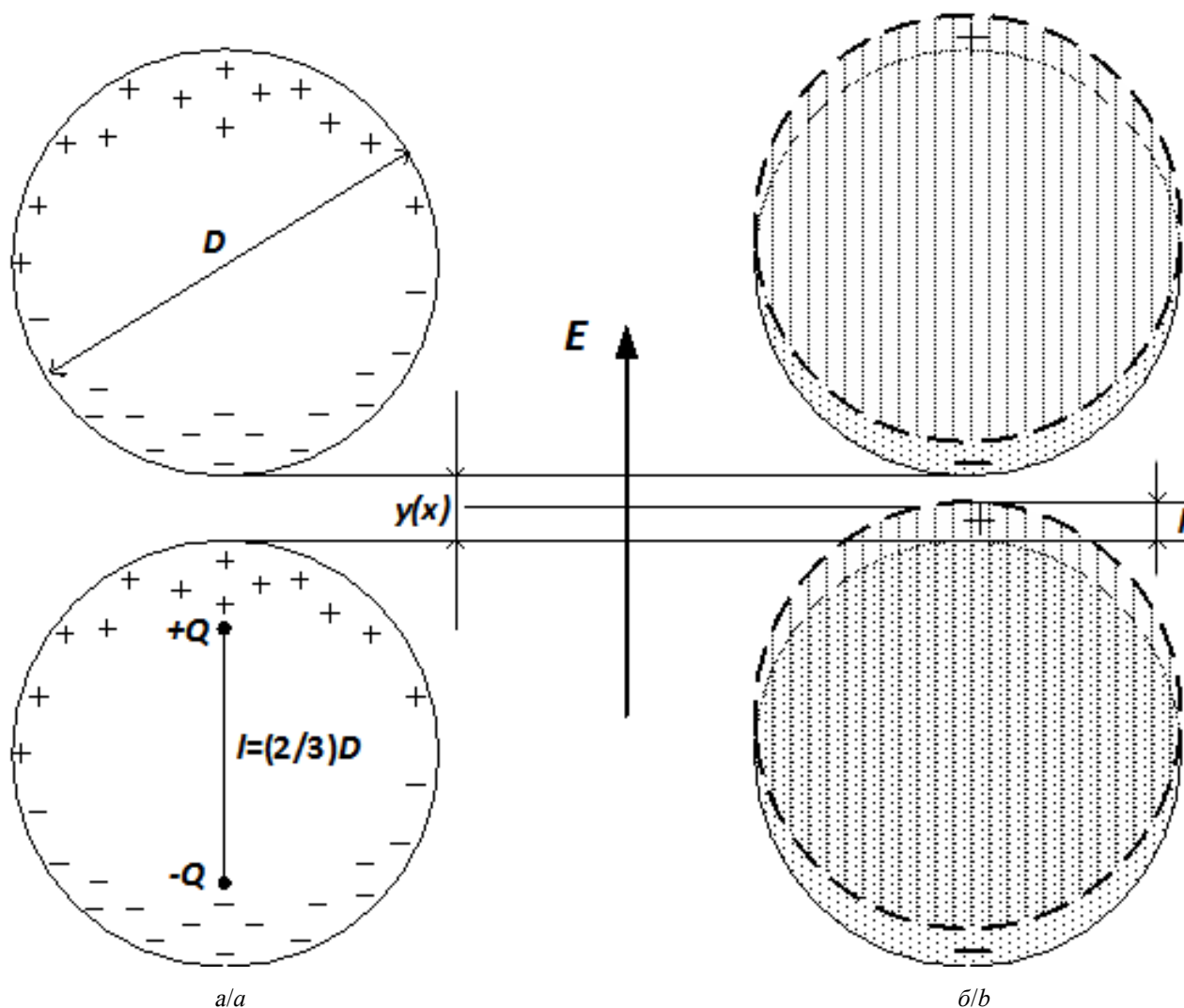


Рис. 4. Схематическое представление поляризации металлического шара (а) и гранулы с ионной проводимостью (б) в приложенном электрическом поле

Fig. 4. Schematic representation of metal sphere (a) or ionically conductive granule (b) polarization in an applied electrical field

поля не меняется. Напротив, ионы в изолированном ионном проводнике могут свободно выходить за его пределы, удерживаясь только совокупным электрическим полем отрицательно заряженного остова (в данном случае кислотного). Хотя формальное решение подобной задачи выходит за рамки настоящей работы, по аналогии можно предположить, что «сдуваемое» приложенным полем облако положительно заряженных ионов, как показано на рис. 4, б, образует с отрицательно заряженным остовом

диполь с некоторым плечом l , также составляющим определённую долю размера гранулы.

При больших расстояниях между гранулами наличие подобных ионных облаков никак не сказывается на ионной проводимости. Но в процессе их сближения по мере увеличения содержания наполнителя наступает момент, когда фиксированное плечо диполя l сравнивается с расстоянием между гранулами $y(x)$. После этого открывается новый путь для протекания ионного тока

через гранулы и ионные облака, заполняющие промежутки между ними. Дальнейший рост проводимости вплоть до порога перколяции может быть обусловлен просто увеличением удельной площади контактов через ионные облака, пропорциональной объёмной доле гранул.

Для приближённого описания экспериментальных данных и получения из них новой информации необходимо знать плечо диполя l и расстояние между гранулами $y(x)$ как функцию весового содержания наполнителя x .

Ширина промежутка между гранулами

Для оценки кратчайшего расстояния между гранулами нужно задать модель их пространственного расположения. Но более простой и надёжный подход заключается в выводе искомой функции $y(x)$ для простейшей модели, а затем корректировке численного множителя по известному пределу перколяции, когда гранулы соединяются в непрерывную сетку.

Зная плотности матрицы $\rho_{ПВС}$ и влажных гранул $\rho_{ВГР}$, суммарную объёмную долю донора можно выразить как

$$V_{ВГР} = \frac{x\rho_{ПВС}}{\rho_{ВГР} - x(\rho_{ВГР} - \rho_{ПВС})}, \quad (9)$$

или, вводя для удобства безразмерную константу $\alpha = \rho_{ВГР}/\rho_{ПВС}$,

$$V_{ВГР} = \frac{x}{\alpha - x(\alpha - 1)}. \quad (10)$$

Плотность гранул $\rho_{ВГР}$ здесь отличается как от плотности сухих гранул $\rho_{ВГР}$, так и от теоретической плотности монтмориллонита $\rho_{ММТ}$. В предположении, что она представляет плотность сухих гранул, пустоты в которых заполнены примерно 50-процентным раствором H_2SO_4 , величина $\rho_{ВГР}$ составит около 1600 кг/см^3 , а константа α в этом случае будет приблизительно равна 1.28.

Тогда в простейшей модели из одинаковых сферических гранул диаметром D ,

образующих кубическую решётку, кратчайшее расстояние между сферами можно выразить как

$$\begin{aligned} \frac{y(x)}{D} &= \left(\frac{\pi}{6V_{ВГР}} \right)^{1/3} - 1 = \\ &= \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\alpha - x(\alpha - 1)}{x} \right)^{1/3} - 1, \end{aligned} \quad (11)$$

где геометрический коэффициент $(\pi/6)^{1/3} \approx 0.808$.

Функция (11) графически представлена на рис. 5. Видно, что она обращается в нуль при $x \approx 0.59$, что явно превышает перколяционный предел для данного материала, эмпирически наблюдаемый по полной потере пластичности плёнок в районе $x \approx 0.35$. Этому пределу соответствует значение геометрического коэффициента $k \approx 0.664$, которое и было использовано в уравнении (11) вместо $(\pi/6)^{1/3}$ при дальнейших расчётах.

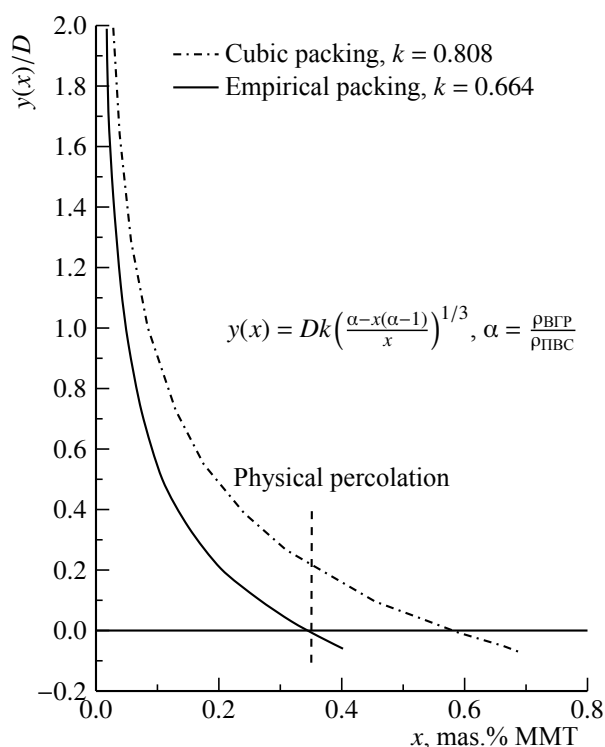


Рис. 5. Расстояние между гранулами и физический предел перколяции

Fig. 5. Intergranular gap and physical percolation threshold

Перколяционный порог ионной проводимости

В предположении, что плечо дипольного момента для металлического шара (8) остаётся таким же и для ионного проводника, можно оценить критическое содержание наполнителя x_c , при котором вступает в действие новый механизм проводимости, из уравнения

$$\frac{y(x_c)}{D} = \frac{l}{D} = \frac{2}{3}, \quad (12)$$

где $y(x_c)$ описывается формулой (11). Решение уравнения (12) относительно x_c даёт значение $x_c = 0.08$.

Экспериментальные данные по ионной проводимости из работы автора данной статьи [8] представлены на рис. 6, где наблюдается очень хорошее совпадение с вычисленным значением, подтверждающее сделанные предположения.

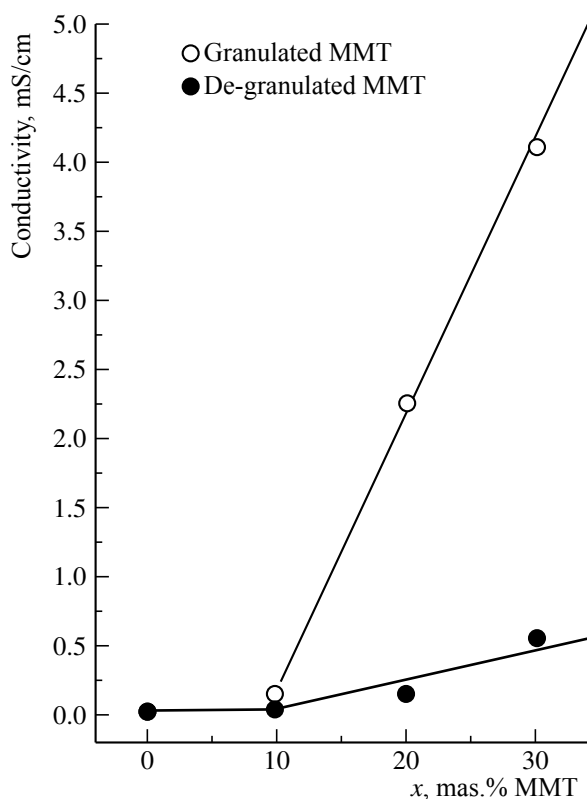


Рис. 6. Ионная проводимость и функции аппроксимации

Fig. 6. Ionic conductivity data points and fitting curves

Аппроксимация ионной проводимости

При наличии двух путей ионного тока – через матрицу и через гранулы – силы токов суммируются, причём каждая из них пропорциональна соответствующей плотности тока и доле объёма соответствующей фазы. Это позволяет записать суммарную ионную проводимость в виде

$$\sigma(x) = \sigma_{ВГР} V_{ВГР}(x - x_c) + \sigma_{ПВС} (1 - V_{ВГР}(x - x_c)), \quad (13)$$

где относительная доля объёма влажных гранул $V_{ВГР}$ определена уравнением (10), а $\sigma_{ВГР}$ и $\sigma_{ПВС}$ – ионные проводимости гранул и матрицы соответственно. Как следует из (10), зависимость $V_{ВГР}(x)$ очень близка к линейной.

Функции аппроксимации (13) графически построены на рис. 6. Видно, что они хорошо описывают экспериментальные данные по ионной проводимости для мембран обоих типов. Поскольку вторым слагаемым в (13) можно пренебречь ввиду малости ионной проводимости матрицы по сравнению с проводимостью гранул, наклон прямых представляет внутригранульную проводимость, равную 0.021 См/см в случае влажных гранул и равную 0.003 См/см в случае изолированных частиц монтмориллонита.

Следует отметить, что по достижении механического порога перколяции проводимость ещё не достигает указанных значений, поскольку в гранулах частицы упакованы максимально плотно.

ВЫВОДЫ

Результаты выполненного анализа, полученные в работе [8] экспериментальных данных по ионной проводимости и проницаемости мембран на основе поливинилового спирта с гранулированным или дегранулированным монтмориллонитом в качестве наполнителя позволяют предложить качественно новый подход к созданию протонпроводящих материалов с улучшенными

ми свойствами. Этот подход заключается в вводе в матрицу наполнителя в гранулированной форме с заполнением пор в гранулах жидким электролитом с высокой протонной проводимостью. Содержание наполнителя должно быть достаточно близким к физическому порогу перколяции, чтобы выталкиваемые из гранул приложенным электрическим полем ионные облака достигали соседних гранул, т. е. достигалось состояние ионной перколяции, но при этом достаточно малым, чтобы между гранулами всё же оставались прослойки матрицы, удерживающие жидкость в гранулах и препятствующие просачиванию топлива.

Физический смысл предполагаемого эффекта состоит в том, что в интервале между ионным и физическим перколяционными пределами общая ионная проводимость может повыситься многократно, если внутригранульная проводимость высока, а проницаемость, если и изменится, то незначительно, пропорционально изменению долей разных фаз. Именно такое по-

ведение метанольной проницаемости было продемонстрировано в [8].

Таким образом, для достижения максимальной избирательности и высокой ионной проводимости, определяющей удельную мощность, предпочтительно использовать в качестве основы полимер с минимальной проницаемостью, например, поливиниловый спирт, а в качестве наполнителя – гранулированный материал, содержащий жидкий электролит. Оптимальные составы наполнителя подлежат дальнейшей разработке по критерию интегральной ионной проводимости. Размер гранул, по-видимому, не имеет значения.

Важным является также тот факт, что ионная проводимость матрицы при наличии переноса заряда по гранулам играет незначительную роль. Это снижает требования к полимерной основе электролита, возможно, вплоть до использования максимально доступных материалов, не обладающих ионной проводимостью вообще.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hansen J. P., Narbel P. A., Aksnes D. L. Limits to grow thin the renewable energy sector // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 70. P. 769–774.
2. Крамской Ю. Г. Интеграция возобновляемых источников электроэнергии в электрические сети с применением силовой электроники // *Энергия единой сети*. 2017. № 1 (30). С. 52–66.
3. Jacobson M. Z., Delucchi M. A., Bauer Z. A. F., Goodman S. C., Chapman W. E., Cameron M. A., Bozonnat C., Chobadi L., Clonts H. A., Enevoldsen P., Erwin J. R., Fobi S. N., Goldstrom O. K., Hennessy E. M., Liu J., Lo J., Meyer C. B., Morris S. B., Moy K. R., O'Neill P. L., Peikov I., Redfern S., Schucker R., Sontag M. A., Wang J., Weiner E., Yachanin A. S. 100% clean and renewable wind, water, and sunlight all-sector energy roadmaps for 139 countries of the world // *Joule*. 2017. № 1. P. 1–14.
4. Xu J., Kjos O. S., Osen K. S., Martinez A. M. Na-Zn liquid metal battery // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 332. P. 274–280.
5. Crabtree G., Kocs E., Trahey L. The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond // *MRS Bulletin*. 2015. Vol. 40. P. 1067–1076.
6. Rohrmus D., Döricht V., Weinert N. Green factory supported by advanced carbon-based manufacturing // *Procedia CIR P*. 2015. Vol. 29. P. 28–33.
7. Tremel A., Wasserscheid P., Baldauf M., Hammer T. Techno-economic analysis for the synthesis of liquid and gaseous fuels based on hydrogen production via electrolysis // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40, iss. 35. P. 11457–11464.
8. Прохоров И. Ю. Роль структурных состояний ионных доноров в протонпроводящих мембранах на основе поливинилового спирта // *Электрохим. энергетика*. 2017. Т. 17, № 2. С. 89–98.
9. Yang C.-C., Lee Y.-J., Yang J. M. Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 188, iss. 1. P. 30–37.
10. Sanglimsuwan A., Seeponkai N., Wootthikanokkhan J. Effects of concentration of organically modified nanoclay on properties of sulfonated poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes // *Intern. J. Electrochemistry*. 2011. Vol. 2011. Article ID 785282. 6 p.

11. Mehrer H. Diffusion in Solids : Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. Berlin : Springer, 2007. 645 p.

12. Прохоров И. Ю., Радионова О. И., Акимов Г. Я. Особенности кристаллизации нанокомпозитных мембран на основе ПВС // Наноструктурное материаловедение. 2013. Т. 9, № 1. С. 88–103.

13. Rahaman M., Aldalbahi A., Govindasami P., Khanam N. P., Bhandari S., Feng P., Altalhi T. A new

insight in determining the percolation threshold of electrical conductivity for extrinsically conducting polymer composites through different sigmoidal models // Polymers. 2017. Vol. 9, iss. 10. Article ID 527. 17 p. DOI: 10.3390/polym9100527

14. Солнышкин Н. И. Теоретические основы электротехники. Основы теории электромагнитного поля. Псков : Изд-во Псков. гос. ун-та, 2013. 118 с.

REFERENCES

1. Hansen J. P., Narbel P. A., Aksnes D. L. Limits to grow thin the renewable energy sector. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 70, pp. 769–774.

2. Kramskoy Yu. G. Integratsiya vozobnovlyayemykh istochnikov elektroenergii v elektricheskiye seti s primeneniym silovoy elektroniki [Incorporation of renewable power sources into electric grids using power electronics]. *Energiy aedinoy seti [Energy of Unified Grid]*, 2017, iss. 1 (30), pp. 52–66 (in Russian).

3. Jacobson M. Z., Delucchi M. A., Bauer Z. A. F., Goodman S. C., Chapman W. E., Cameron M. A., Bzonnat C., Chobadi L., Clonts H. A., Enevoldsen P., Erwin J. R., Fobi S. N., Goldstrom O. K., Hennessy E. M., Liu J., Lo J., Meyer C. B., Morris S. B., Moy K. R., O'Neill P. L., Petkov I., Redfern S., Schucker R., Sontag M. A., Wang J., Weiner E., Yachanin A. S. 100% Clean and renewable wind, water, and sunlight all-sector energy roadmaps for 139 countries of the world. *Joule*, 2017, iss. 1, pp. 1–14.

4. Xu J., Kjos O. S., Osen K. S., Martinez A. M. Na-Zn liquid metal battery. *J. Power Sources*, 2016, vol. 332, pp. 274–280.

5. Crabtree G., Kocs E., Trahey L. The energy-storage frontier : Lithium-ion batteries and beyond. *MRS Bulletin*, 2015, vol. 40, pp. 1067–1076.

6. Rohrmus D., Döricht V., Weinert N. Green factory supported by advanced carbon-based manufacturing. *Procedia CIRP*, 2015, vol. 29, pp. 28–33.

7. Tremel A., Wasserscheid P., Baldauf M., Hammer T. Techno-economic analysis for the synthesis of liquid and gaseous fuels based on hydrogen production via electrolysis. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, iss. 35, pp. 11457–11464.

8. Prokhorov I. Yu. Rol' strukturnykh sostoyaniy ionnykh donorov v protonprovodyashchikh membranakh na osnove polivinilovogo spirta [Role of ionic donor's structural state in polyvinyl alcohol based proton

conducting membranes]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical energetics]*, 2017, vol. 17, iss 2, pp. 89–98 (in Russian).

9. Yang C.-C., Lee Y.-J., Yang J. M. Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes. *J. Power Sources*, 2009, vol. 188, iss. 1, pp. 30–37.

10. Sanglimsuwan A., Seeponkai N., Wootthikanokkhan J. Effects of concentration of organically modified nanoclay on properties of sulfonated poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes. *Intern. J. Electrochemistry*, 2011, vol. 2011, article ID 785282, 6 p.

11. Mehrer H. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Berlin, Springer, 2007. 645 p.

12. Prokhorov I. Yu., Radionova O. I., Akimov G. Ya. Osobennosti kristallizatsii nanokompozitnykh membrane na osnove PVS [Features of PVA-based nanocomposite membrane crystallization]. *Nanostrukturnoye materialovedeniye [Material Science of Nanostructures]*, 2013, vol. 9, iss. 1, pp. 88–103 (in Russian).

13. Rahaman M., Aldalbahi A., Govindasami P., Khanam N. P., Bhandari S., Feng P., Altalhi T. A new insight in determining the percolation threshold of electrical conductivity for extrinsically conducting polymer composites through different sigmoidal models. *Polymers*, 2017, vol. 9, iss. 10, article ID 527, 17 p. DOI: 10.3390/polym9100527

14. Solnyshkin N. I. *Teoreticheskiye osnovy elektrotekhniki. Osnovy teorii elektromagnitnogo polya [Theoretical basis of electrical engineering. Fundamental of electromagnetic field theory]*. Pskov. Izd-vo Pskov. State Univerzity, 2013. 118 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Прохоров Игорь Юрьевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», e-mail: iprokh@mail.ru

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

Учредители:

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

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

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

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

Подписано в печать 25.06.2017. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 5.8 (6.25). Тираж 250. Цена свободная. Заказ 176-Т.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



17003