

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Electrochemical Energetics

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

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

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

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

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

ЭХЭ

2023

ТОМ 23 №3

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 23 № 3 2023

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

ISSN 1608-4039

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 23 No. 3 2023

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Редакционная коллегия:

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

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

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

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

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

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

д-р хим. наук *А. В. Иванищев* (Россия)

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

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

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

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

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

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

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

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

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

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

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

Editor-in-Chief

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

Deputy Editors-in-Chief

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

Executive Secretary

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

Editorial Board:

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

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

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

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

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

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

Dr. Sci. (Chem.) *Aleksandr V. Ivanishchev* (Russia)

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

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

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

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

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

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

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

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

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

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

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

Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

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

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Саратовский университет, Институт химии

Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»

Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

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

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University,

Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Кулова Т. Л., Скундин А. М.</i> Проблемы развития литий-ионных аккумуляторов в мире и России	111	Разработка макета гибридной проточной батареи на основе производных хинонов и антрахинонов в щелочных растворах	145
<i>Обухов С. Г., Давыдов Д. Ю.</i> Математическая модель аккумуляторной батареи с учетом физических ограничений на доступную мощность	121	ХРОНИКА	
<i>Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Бахытова Е. Р., Завитаева Д. Д., Гороховский А. В., Морозова Н. О., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Горшков Н. В., Гоннова Я. А., Байняшев А. М.</i> Нелинейная импедансная спектроскопия композиционных материалов на основе полититаната калия	134	<i>Иван Алексеевич Казаринов</i> (к семидесятипятилетию со дня рождения)	158
<i>Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Киселева Ю. А., Олискевич В. В., Абрамов А. Ю., Никоноров П. Г.</i>		V Международная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов», г. Энгельс, 25–28 апреля 2023 г.	161
		VI Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств», г. Санкт-Петербург, 22–25 мая 2023 г.	163

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

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

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

CONTENTS

<i>Kulova T. L., Skundin A. M.</i> Problems of development of lithium-ion batteries all over the world and in Russia	111	Development of a hybrid flow battery layout based on the derivatives of quinones and anthraquinones in alkaline solutions	145
<i>Obukhov S. G., Davydov D. Yu.</i> Mathematical model of the electrochemical battery with physical constraints of available capacity	121	<hr/> CHRONICLE <hr/>	
<i>Goffman V. G., Makarova A. D., Bakhytova E. R., Zavitaeva D. D., Gorokhovskiy A. V., Morozova N. O., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Gorshkov N. V., Gonnova I. A., Bainyashev A. M.</i> Nonlinear impedance spectroscopy of composite materials based on potassium polytitanate	134	To the 75th Anniversary of Ivan A. Kazarinov	158
<i>Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Kiseleva Yu. A., Olishevich V. V., Abramov A. Yu., Nikonorov P. G.</i>		V International conference of young scientists "Current problems of the theory and practice of electrochemical processes", Engels, April 25–28, 2023	161
		VI International scientific and practical conference "Theory and practice of modern electrochemical production", Saint Petersburg, May 22–25, 2023	163

ISSN 1608-4039 (print)

ISSN 1680-9505 (online)

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

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

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 111–120

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 111–120

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>, EDN: LQUIWI

Краткий обзор

УДК 544.6:621.355

ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В МИРЕ И РОССИИ

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин[✉]

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4*

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, заведующий лабораторией, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Скундин Александр Мордухаевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Аннотация. Проведен краткий анализ современного состояния развития литий-ионных аккумуляторов в мире и в России. Сделан вывод, что масштаб производства литий-ионных аккумуляторов в России составляет сотые доли процента от мирового производства. Прогнозируется, что к 2030 году доля российских литий-ионных аккумуляторов может возрасти до 0.2% от мирового уровня.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, промышленное производство, сырьё и материалы

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ по теме «Физикохимия и технология материалов электрохимической и биоэнергетики (FFZS-2022-0016)», регистрационный номер: 1021062110793-3-1.4.5;1.4.3.

Для цитирования: Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы развития литий-ионных аккумуляторов в мире и России // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 111–120. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>, EDN: LQUIWI

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

Brief review

Problems of development of lithium-ion batteries all over the world and in Russia

T. L. Kulova, A. M. Skundin[✉]

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia*

Tatiana L. Kulova, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Alexander M. Skundin, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Abstract. A brief analysis of the current situation in the development of lithium-ion batteries in Russia and all over the world has been carried out. The conclusion is made that Russia produces only a basis point of lithium-ion batteries in the world. It is predicted that Russian production of lithium-ion batteries may increase up to 0.2% in the world by 2030.

Keywords: lithium-ion batteries, industrial production, raw materials

Acknowledgments. The work is supported by Ministry of science and higher education of RF on the topic “Physical chemistry and technology of materials for electrochemical and bioenergy (FFZS-2022-0016)”, registration number: 1021062110793-3-1.4.5;1.4.3.

For citation: Kulova T. L., Skundin A. M. Problems of development of lithium-ion batteries all over the world and in Russia. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 111–120 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>, EDN: LQUIWI

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

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы в XXI веке стали основным видом электрических аккумуляторов. Их преимущества перед накопителями энергии других электрохимических систем неоспоримо, что подтверждается присуждением в 2019 г. Нобелевской премии за их создание. Несмотря на это, 10–15 лет назад в мировом электрохимическом сообществе началось обсуждение перспектив развития литий-ионных аккумуляторов и было сформулировано почти единодушное мнение, что вскоре на смену литий-ионным аккумуляторам придут устройства, основанные на других электрохимических системах, и наиболее вероятными представителями так называемой «пост-литиевой эпохи» называют натрий-ионные, литий-серные и литий-кислородные аккумуляторы. Именно в этих направлениях и развиваются сейчас научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы. В то же время собственно литий-ионные аккумуляторы продолжают совершенствоваться, в основном с целью улучшения таких показателей, как удельная мощность (способность к форсированному заряду), работоспособность в широком температурном диапазоне, циклический ресурс и, конечно, удельная энергия, безопасность и себестоимость. Эти усовершенствования проходят на фоне непрерывно растущего объёма производства литий-ионных аккумуляторов (рис. 1).

Как видно, прогнозируется практически экспоненциальный рост объёма производства. Современный мировой объём производства превышает 800 ГВт·ч. Если считать среднюю энергоёмкость стандартного аккумулятора типоразмера 18650 по порядку величины равной 10 Вт·ч, то это соответствует годовому производству 80 миллиардов штук.

В последнее время опубликовано несколько обзорных работ, посвященных развитию литий-ионных аккумуляторов (см., например, [2–4]).

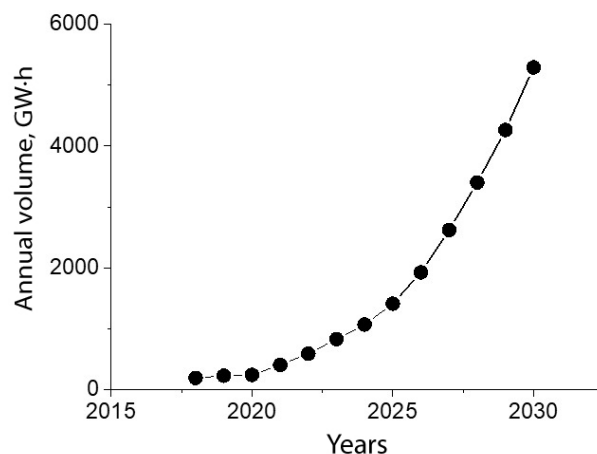


Рис. 1. Фактический (до 2022 г.) и прогнозируемый рост объёма мирового производства литий-ионных аккумуляторов (сост. по [1])

Fig. 1. The actual (up to 2022) and the projected growth in the global production of lithium-ion batteries (according to [1])

ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Пути совершенствования литий-ионных аккумуляторов, с одной стороны, традиционные – использование новых активных электродных материалов, использование наноматериалов (включая 1D и 2D материалы), допирование активных материалов различными ионами, контролируемая морфология индивидуальных частиц активного материала, использование структур «ядро-оболочка» и структур с градиентным составом, нанесение различных покрытий на зёрна активного материала, различные усовершенствования жидких электролитов, использование ионных жидкостей и т. д., а с другой стороны – несколько неожиданные, в частности возврат к использованию металлического лития в качестве материала отрицательного электрода и связанный с этим интерес к полностью твердотельным литий-ионным аккумуляторам.

Основные материалы положительных электродов, сочетающие достаточно высокую удельную ёмкость (более 200 мА·ч/г) и стабильность циклирования, относятся к категории многокомпонентных слоистых

оксидов общей формулы $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}$). (Напомним, что в первых образцах литий-ионных аккумуляторов основой положительных электродов был простой литированный оксид LiCoO_2 , основным недостатком которого были необратимые структурные изменения при глубоком делитировании, что ограничивало разрядную ёмкость этого материала величинами около 150 мА·ч/г). На электродах с использованием многокомпонентных материалов достигнуты значения ресурса более 1000 циклов.

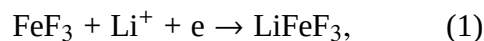
Примером благотворного влияния покрытий частиц активного вещества могут служить работы [5, 6]. В первой из них показано, что при циклировании электродов из чистого LiCoO_2 в режиме C/10 ёмкость за 200 циклов упала с 230 до 75 мА·ч/г (деградация на 67%). В опытах с таким же материалом, на поверхность которого нанесено 2% наночастиц смешанного оксида Li, Al и F, соответствующее изменение ёмкости составило от 220 до 170 мАг (деградация на 23%). В [6] показано, что нанесение наночастиц $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ на LiCoO_2 позволило увеличить ёмкость в режиме 7C с 80 до 150 мА·ч/г. Аналогичные примеры с нанесением наночастиц на многокомпонентные оксиды можно найти в [7, 8].

Роль допирования активных материалов положительного электрода можно проиллюстрировать результатами работы [9], где показано, что допирование слоистого оксида $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ионами тантала приводит к резкому снижению деградации при циклировании. Электроды из недопированного материала показали разрядную ёмкость 200 и 125 мА·ч/г на первом и сотом циклах (снижение ёмкости на 37.5%), тогда как для допированного материала эти показатели составили 202 и 185 мА·ч/г (снижение ёмкости на 8.5%).

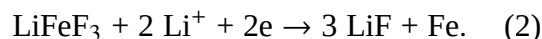
Очень показательным примером допирования материала положительного электрода является допирование пентаоксида ванадия литием [10]. Как известно, оксиды ванадия привлекают внимание исследователей

своей потенциально высокой удельной ёмкостью, однако им свойственны значительные структурные изменения при циклировании на сколь-нибудь приемлемую глубину. В [10] показано, что элегантно предварительное литирование нанолент (nanobelts) из $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ до брутто-состава $\text{Li}_{0.0625}\text{V}_2\text{O}_5$ приводит к небольшому, но значимому изменению исходной структуры: увеличению межслоевого расстояния от 4.34 до 4.37 Å, что кардинально облегчает диффузию лития. В результате ёмкость электрода из необработанного $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ снизилась за 100 циклов со 150 до 50 мА·ч/г, тогда как ёмкость предварительно литированного образца сохранялась на протяжении 1000 циклов (!) на уровне 192 мА·ч/г.

Относительно неожиданным подходом к повышению удельной ёмкости активного материала положительных электродов было предложение использовать для этой цели конверсионные электроды [11]. Примером таких электродов может быть фторид трёхвалентного железа. При катодной поляризации вначале происходит внедрение иона лития с образованием фазы LiFeF_3 :



а затем LiFeF_3 восстанавливается (конверсия) с разложением на LiF и элементарное железо:



Важно, что процессы (1) и (2) хорошо обратимы с суммарной теоретической удельной ёмкостью около 700 мА·ч/г. Ещё лучшими характеристиками обладает оксифторид $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{OF}$, электроды из которого выдержали 1000 циклов при токе 0.5 А/г с ёмкостью 350 мА·ч/г.

Решение проблемы создания высокомогущих литий-ионных аккумуляторов может быть найдено с использованием ванадофосфатов лития в качестве активного вещества положительного электрода. Так, в [12] было показано, что электроды на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ при заряде до потенциала

4.8 В (с электролитом на основе фторэтиленкарбоната) способны выдерживать циклирование в режиме 100С (полный заряд или разряд за 36 с) с удельной ёмкостью около 100 мА·ч/г. При циклировании в режиме 1С эти электроды демонстрировали ёмкость 90 мА·ч/г после 1000 циклов. В [13] показано, что электроды на основе литий ванадофосфата ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) типа NASICON, способны обеспечить чрезвычайно быстрый транспорт лития, так электрохимическое извлечение/внедрение лития может происходить со сверхвысокими скоростями (до 320С). Способностью к форсированным зарядам и разрядам обладают и некоторые другие полианионные соединения. Хороший обзор таких материалов представлен в [14].

Определённый интерес представляет предложение использовать йод в качестве активного материала положительных электродов литий-ионных аккумуляторов. (Известно, что комплексные соединения йода давно используются в первичных литиевых элементах.) В [15] сообщается, что на основе композитов йода с пористым углеродом, допированным азотом и фосфором, удаётся приготовить электроды, демонстрирующие разрядную ёмкость около 400 мА·ч/г при плотности тока 200 мА/г и около 230 мА·ч/г при плотности тока 2 А/г. При плотности тока 500 мА/г такие электроды выдержали 2000 циклов. К сожалению, разрядный потенциал таких электродов составляет 2.8–2.9 В.

Также неожиданными были полученные в последнее время данные об органических материалах положительных электродов. Например, в работе [16] сообщается об электродах на основе поли-(4,4',4''-(1,3,5-триазин-2,4,6-триил)трифениламин)а, которые при плотностях тока 1 и 4 А/г выдержали более 5000 циклов с незначительной деградацией. Удельная ёмкость после 5000 циклов сохранялась на уровне 150 и 125 мА·ч/г соответственно. Авторы [17] сообщили об электродах на основе каликс(6)хинона, имеющих начальную ёмкость 380 мА·ч/г в режиме С/10

и 280 мА·ч/г в режиме 5С. На таких электродах была достигнута наработка 10000 циклов в режиме 5С. Наконец, в [18] рассказывается об испытаниях лабораторного макета литий-ионного аккумулятора со стандартным отрицательным электродом на основе графита и положительным электродом из пара-терфенил-2,2'',5,5''-тетраолата лития. Этот макет выдержал 20000 циклов при катодной плотности тока 2 А/г. Авторы [19] показали, что разрядная ёмкость катодного редокс-активного материала на основе продукта конденсации циклогексангексона с п-фенилендиамином составляет 285 мА·ч/г, что соответствует трехэлектронному окислительно-восстановительному процессу.

Усовершенствование отрицательных электродов проходило в последнее время в значительной мере по пути использования кремния. Как известно, интерес к кремнию основан на его рекордно высокой теоретической удельной ёмкости по внедрению лития. Основной недостаток электродов на основе кремния состоит в их деградации при циклировании за счёт значительных структурных изменений самого кремния, а также нестабильности пассивной плёнки (SEI, solid electrolyte interphase). Были разработаны различные наноструктуры (в том числе полые наночастицы, пористые наночастицы, нанотрубки, нановолокна, тонкие плёнки); композиционные материалы с графитом, углеродными нанотрубками, графеном, электронпроводящими полимерами, различными металлами; многослойные бинарные системы; частично окисленный кремний и композиты на основе SiO_2 . При разработке электродов на основе кремния отмечается решающая роль жидкого электролита и различных добавок, а также роль связующего (описано более 120 вариантов связующих, в том числе биополимеры). Электроды на основе кремния всё чаще используются в контакте с гель-полимерными и твёрдыми электролитами.

Примером достижения хорошей циклируемости электродов из чистого нанокремния может служить работа [20], в которой

описаны электроды со связующим на основе алгинатов (полисахаридов из бурых водорослей). При надлежащем выборе катиона для поперечной сшивки альгината удалась достичь удельной ёмкости 2000 мА·ч/г в режиме 20С. В режиме С/5 такие электроды выдержали 200 циклов с ёмкостью более 3500 мА·ч/г без заметной деградации.

В работе [21] рассказывается об электродах из кремниевых полых наносфер. На таких электродах (без связующего) при циклировании в режиме С/2 удельная ёмкость снизилась с 2500 до 1500 мА·ч/г за 700 циклов (деградация менее 0.06% за цикл).

Впечатляющие для кремниевых электродов результаты приведены в [22]. Здесь композит состоит из полианилинового каркаса, в котором закреплены наночастицы кремния, покрытие полианилином. На таких электродах после 5000 циклов с плотностью тока 6 А/г зарегистрирована ёмкость около 600 мА·ч/г. Для электродов на основе кремния это замечательный показатель циклируемости.

Уместно упомянуть также публикации [23] (где на пористом композите Si/C достигнуты 400 циклов с ёмкостью 1400 мА·ч/г при токе 2.6 А/г, а при токе 11 А/г зарегистрирована ёмкость более 700 мА·ч/г), [24] (где на композите SiO₂/C с полиакриловой кислотой в качестве связующего получена ёмкость 700 мА·ч/г после 500 циклов с плотностью тока 0.5 А/г) и [25] (где на электроде из кремниевых нанотрубок получено 6000 циклов в режиме 12 С с сохранением удельной ёмкости 600 мА·ч/г).

В последнее время проявляется интерес к использованию наноструктур германия и его фосфидов как альтернатива кремнию в отрицательных электродах [26, 27]. Так, в [28] сообщалось об электродах на основе наночастиц германия, выдержавших 2500 циклов при нагрузках 1, 5 и 10С. Важно отметить, что электроды с наноструктурами германия сохраняют работоспособность при температурах до -55°C [29].

Как известно, решающим шагом при создании литий-ионных аккумуляторов был отказ от использования металлического лития в пользу интеркаляционных материалов, в частности графита. В последнее время, однако, наблюдается определённый ренессанс – возврат к металлическим литиевым электродам [30]. Основная проблема, связанная с металлическими литиевыми электродами, – это образование дендритов при катодном осаждении лития. В последнее время проводились интенсивные исследования механизма дендритообразования и образования SEI и поиски условий литиефильности, когда катодный процесс приводит к образованию плотного гладкого осадка. Эти условия многофакторные и учитывают влияние природы и концентрации электролита, наличие добавок в электролит, электростатический эффект катионов, обработку поверхности подложки, «искусственные SEI», использование твёрдых электролитов.

Определённой разновидностью аккумуляторов с металлическим литиевым электродом являются набирающие популярность «безанодные аккумуляторы» (anode-free batteries), при сборке которых вместо активного отрицательного электрода устанавливается только токоотвод, на который при первой катодной поляризации при заряде осаждается необходимое количество лития. В качестве положительных электродов здесь используются традиционные феррофосфат и слоистые оксиды лития. Особый интерес представляют полностью твердотельные «безанодные аккумуляторы», где достигнута начальная удельная ёмкость около 7 мА·ч/см² [31].

Усовершенствования жидких электролитов были в последнее время направлены на обеспечение функционирования так называемых «высоковольтных» катодов. Много усилий направлялось также на разработку твёрдых полимерных и неорганических электролитов. Были высказаны также и некоторые экзотические направления разработки электролитов. Приобретают популярность электролиты на основе сжиженных

газов [32] и твёрдые полимерные электролиты на основе литированных версий нафiona [33, 34].

По прогнозам к 2030 г. основными коммерческими катодными материалами станут слоистые оксиды переходных металлов (NMC, NCA), а также замещенные феррофосфаты лития (LMFP). В качестве основных коммерческих анодных материалов рассматриваются композиты кремния с углеродом, нанокремний и материалы на основе германия.

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ. ПРОБЛЕМЫ СЫРЬЯ

Неуклонно возрастающий объём производства литий-ионных аккумуляторов сопровождается и качественным изменением структуры их использования. Если в последнее десятилетие XX века литий-ионные аккумуляторы применялись почти исключительно для энергообеспечения портативной аппаратуры (прежде всего, мобильных телефонов, ноутбуков, фото- и видеокамер, беспроводного инструмента, медицинской аппаратуры, игрушек), характеризующейся энергозапасом 5–50 Вт·ч, то в последние два десятилетия основное производство литий-ионных аккумуляторов всё больше направлено на электротранспорт (электромобили и гибридные автомобили), системы с возобновляемыми источниками энергии, интеллектуальные электросети и т. п. установки с единичным энергозапасом до сотен кВт·ч.

В 2018 г. доля литий-ионных аккумуляторов (в единицах энергозапаса), направленных на электротранспорт, составляла 36%. В 2022 г. этот показатель поднялся до 57%, а к 2030 г. по прогнозу он достигнет 73%.

В структуре производства батарей литий-ионных аккумуляторов обычно выделяют несколько уровней: обеспечение сырьём, производство отдельных компонентов (электроды, электролит, сепаратор, корпус, токовыводы и т. п.), производство единичных аккумуляторов, производство батарей с системами обеспечения (BMS). Про-

изводство отдельных компонентов, единичных аккумуляторов и батарей сосредоточено в нескольких странах: Япония (Panasonic, Sony, GS Yuasa, Hitachi Vehicle Energy), Республика Корея (LG Chem, Samsung, Kokam, SK Innovation), Китай (BYD Company, ATL, Lishen) и США (Tesla, Johnson Controls, A123 Systems, EnerDel, Valence Technology). Совсем недавно лидерами производства были исключительно страны Юго-Восточной Азии, но с пуском в эксплуатацию гигазавода Tesla в Неваде почти треть объёма мирового производства отошла к США. Следует отметить, что географически довольно большие производственные мощности азиатских и американских компаний размещены в Европе. В то же время для многих гигантских компаний (например, Samsung, Panasonic, Sony) производство литий-ионных аккумуляторов не является основным видом деятельности на фоне других производств.

Основной причиной перехода к постлитий-ионной эре, в частности, к замене литий-ионных аккумуляторов натрий-ионными, считается потенциальный недостаток сырья. Не вдаваясь в подробности, можно провести следующую оценку. По данным, приведенным в [1], для изготовления одной батареи для электробуса энергоёмкостью 300 кВт·ч сырьевые потребности оцениваются как 149 кг меди, 118 кг алюминия, 123 кг марганца, 132 кг никеля, 125 кг графита, 48 кг лития и 132 кг кобальта (марганец, никель, литий и кобальт в виде соединений). По прогнозу [1] в 2030 г. планируется производство литий-ионных аккумуляторов для электромобилей с энергозапасом 3869 ГВт·ч. Для изготовления этих аккумуляторов потребуется 624 тонны лития и 1716 тонн кобальта. Мировые разведанные запасы лития оцениваются в 98 миллионов тонн, так что потребность в литии составит около 0.5% от мировых запасов. (Следует отметить, правда, что на производство литий-ионных аккумуляторов расходуется около половины всего производимого лития.) Мировые запасы кобальта оценива-

ются в 10 миллионов тонн, следовательно, на производство литий-ионных аккумуляторов в 2030 г. уйдёт около 17% мировых запасов, что может быть критичным.

СИТУАЦИЯ В РОССИИ

С момента коммерциализации литий-ионных аккумуляторов их мировое производство непрерывно возрастает. Одновременно постоянно снижается себестоимость их производства и повышаются их количественные характеристики, прежде всего, удельная энергия. Если характерная (усредненная) удельная энергия литий-ионных аккумуляторов в первое десятилетие XXI века оценивалась в 60 Вт·ч/кг, то в 2010 г. она была уже близка к 90 Вт·ч/кг, в 2013 г. возросла до 140 Вт·ч/кг, а в 2020 г. – до 250 Вт·ч/кг. На 2030 г. ставится амбициозная задача достичь удельной энергии 400 (или даже 450) Вт·ч/кг. Себестоимость батареи литий-ионных аккумуляторов снижалась с 5000 долл./кВт·ч в начале 90-х гг. прошлого века до 2000 долл./кВт·ч в начале XXI века и до 200 долл./кВт·ч в 2020 г. Ближайшая задача – довести себестоимость производства до 100 долл./кВт·ч, что считается приемлемым для массового выпуска электромобилей.

Объём производства литий-ионных аккумуляторов в России за последние три десятилетия периодически увеличивался и снижался. Снижение производства было связано, в частности, с уходом с рынка таких производителей (в прошлом), как ОАО «НИАИ-Источник», НИЭЭИ, ОАО АК «Ригель». Последней акцией было банкротство ГК «Литеко» (бывший Лиотех).

Российская Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ» объединяет 26 производителей источников тока, из них только АО «Верхнеуфалейский завод Уралэлемент» (г. Верхний Уфалей), АО Энергия (г. Елец) и ПАО «Сатурн» (Краснодар) официально производят литий-ионные аккумуляторы и являются предприятиями полного цикла. На разных конферен-

циях другие организации декларируют намерение производить литий-ионные аккумуляторы, но на их веб-сайтах конкретной информации нет (например, ИнЭнерджи, ООО «Энергоэлемент», ООО «РЭНЭРА»).

АО «Верхнеуфалейский завод Уралэлемент» выпускает литий-ионные аккумуляторы различных типоразмеров как в жёстких, так и в ламинатных корпусах [35]. В настоящее время завод выпускает цилиндрические аккумуляторы типоразмера 18650 ёмкостью от 1.8 до 2.8 А·ч и крупные цилиндрические аккумуляторы диаметром 50 мм ёмкостью от 20 до 27 А·ч, а также призматические аккумуляторы ёмкостью от 5.4 до 95 А·ч. Аккумуляторы в ламинатных корпусах имеют ёмкость от 2.5 до 35 А·ч. Объём производства достигает 20 МВт·ч/г, но большая часть выпускается по государственному заказу, а не на рынок.

АО «Энергия» выпускает литий-ионные аккумуляторы не только для спеццелей, но и для бытовой электроники [36]. Продукцию АО «Энергия» можно купить на различных торговых площадках, например Wildberries. Предприятие производит цилиндрические аккумуляторы типоразмеров 14507 (0.75 А·ч), 18650 (1.5–3 А·ч в зависимости от мощности) и 21700 (4.5 А·ч), а также призматические аккумуляторы в жёстком корпусе ёмкостью 72 А·ч и в ламинатных корпусах ёмкостью от 1.7 до 28 А·ч. АО «Энергия» способна поставлять до 50 литий-ионных батарей в месяц для электрокаров (около 6 МВт·ч/г). Выпускаемые литий-ионные аккумуляторы на 90% состоят из отечественного сырья и комплектующих. Но цена отечественного сырья на 40% выше, чем цена китайского.

ПАО «Сатурн» производит литий-ионные аккумуляторы только по госзаказу.

ООО «РЭНЭРА» (акроним словосочетания Росатом – энергоаккумулирующие решения) анонсировало строительство завода литий-ионных аккумуляторов общей производительностью 3 ГВт·ч (по другим данным 4 ГВт·ч) в г. Калининграде на площадке законсервированной Балтийской АЭС.

ООО «РЭНЕРА» приобрело 49% акций компании Epertech International Inc. – южнокорейского производителя электродов, литий-ионных аккумуляторов и системы хранения энергии. Предполагается, что завод будет введен в эксплуатацию в 2026 г. [37].

Таким образом, современный объём производства литий-ионных аккумуляторов в России составляет сотые доли процента от мирового производства. Главная причина слабого развития производства литий-ионных аккумуляторов сводится к отсутствию спроса со стороны производителей конечных продуктов, точнее, отсутствие таких производителей. Структура потребления литий-ионных аккумуляторов в России отстаёт на 10–15 лет от структуры потребления в развитых странах, и до сих пор большинство литий-ионных аккумуляторов в России используется в портативной электронной аппаратуре. В России производство такой аппаратуры отсутствует, и каждый потребитель старается использовать оригинальные источники питания.

В бюллетене Счетной палаты РФ «Недропользование» отмечается, что Россия обладает значительными сырьевыми запасами компонентов литий-ионных аккумуляторов. Однако большую часть этого сырья страна импортирует. Российская база ресурсов лития – одна из крупнейших в мире, литий обнаруживается в 16 месторождениях. Ресурсы лития в России оцениваются в 1–1.5 млн. т, страна находится на 10-м месте в мире. При этом не производится добыча лития для внутреннего рынка России. Вместо этого импортируется до 1500 т металла.

Запасы марганца и кобальта в России составляют около 3% от мировых запасов. Россия является одним из главных экспортёров алюминия. Так что принципиальных ресурсных ограничений в России нет. Однако коммерческое производство исходных материалов для литий-ионных аккумуляторов в России развито так же слабо, как и производство собственно аккумуляторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что в последние 10–15 лет огромные усилия тратятся на создание так называемых «пост-литий-ионных» аккумуляторов, развитие собственно литий-ионных аккумуляторов интенсивно продолжается, как в терминах улучшения технических характеристик, так и в терминах расширения производства. Характерная удельная энергия литий-ионных аккумуляторов уже доведена до 250 Вт·ч/кг и ставится амбициозная задача довести этот показатель к 2030 г. до 400 и даже до 450 Вт·ч/кг. За последнее время заметно меняется структура использования литий-ионных аккумуляторов: переход от энергообеспечения портативной электронной аппаратуры к созданию электротранспорта и крупных систем хранения энергии. Объём производства литий-ионных аккумуляторов в России составляет сотые доли процента от мирового производства, и в основном российские потребности удовлетворяются импортом. Прогнозируется, что к 2030 г. доля российских литий-ионных аккумуляторов может возрасти до 0.2% от мирового уровня.

REFERENCES

1. Hanne Flåten Andersen. Current and future trends within lithium-ion battery chemistry. *BATMAN webinar* (May 10, 2021), pp. 5. Available at: https://www.eydecluster.com/media/24747/210510_batman_webinar_ife.pdf (accessed June 18, 2023).
2. Grey C. P., Hall D. S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond – a 2030 vision. *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, pp. 6279–6282. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19991-4>

3. Zubi G., Dufo-López R., Carvalho M., Pasaoglu G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2018, vol. 89, pp. 292–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>
4. Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L. K., Qi Y. Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies. *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, pp. 2942–2964. <https://doi.org/10.1039/c8ta10513h>

5. Qian J., Liu L., Yang J., Li S., Wang X., Zhuang H. L., Lu Y. Electrochemical surface passivation of LiCoO₂ particles at ultrahigh voltage and its applications in lithium-based batteries. *Nat. Commun.*, 2018, vol. 9, pp. 4918–4928. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07296-6>
6. Kalluri S., Yoon M., Jo M., Park S., Myeong S., Kim J., Dou S. X., Guo Z., Cho J. Surface Engineering Strategies of Layered LiCoO₂ Cathode Material to Realize High-Energy and High-Voltage Li-Ion Cells. *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 7, article no. 1601507. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601507>
7. Kong J.-Z., Xu L.-P., Wang C.-L., Jiang Y.-X., Cao Y.-Q., Zhou F. Facile coating of conductive poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer on Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ as a high electrochemical performance cathode for Li-ion battery. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 719, pp. 401–410. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.184>
8. Zhu W., Huang X., Liu T., Xie Z., Wang Y., Tian K., Bu L., Wang H., Gao L., Zhao J. Ultrathin Al₂O₃ Coating on LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Material for Enhanced Cycleability at Extended Voltage Ranges. *Coatings*, 2019, vol. 9, article no. 92. <https://doi.org/10.3390/coatings9020092>
9. Weigel T., Schipper F., Erickson E. M., Susai F. A., Markovsky B., Aurbach D. Structural and Electrochemical Aspects of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Materials Doped by Various Cations. *ACS Energy Lett.*, 2019, vol. 4, pp. 508–516. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02302>
10. Zhong W. W., Huang J., Liang S., Liu J., Li Y., Cai G., Jiang Y., Liu J. New Prelithiated V₂O₅ Superstructure for Lithium-Ion Batteries with Long Cycle Life and High Power. *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, pp. 31–38. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02048>
11. Fan X., Hu E., Ji X., Zhu Y., Han F., Hwang S., Liu J., Bak S., Ma Z., Gao T., Liou S., Bai J., Yang X.-Q., Mo Y., Xu K., Su D., Wang C. High energy-density and reversibility of iron fluoride cathode enabled via an intercalation-extrusion reaction. *Nat. Commun.*, 2018, vol. 9, pp. 2324–2335. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04476-2>
12. Ni Q., Zheng L., Bai Y., Liu T., Ren H., Xu H., Wu C., Lu J. An Extremely Fast Charging Li₃V₂(PO₄)₃ Cathode at a 4.8 V Cutoff Voltage for Li-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, pp. 1763–1770. <https://dx.doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00702>
13. Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Churikov A. V., Mironov A. V., Fedotov S. S., Khasanova N. R., Antipov E. V. Structural and electrochemical study of fast Li diffusion in Li₃V₂(PO₄)₃-based electrode material. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 230, pp. 479–491. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.009>
14. Yuan M., Liu H., Ran F. Fast-charging cathode materials for lithium & sodium ion batteries. *Mater. Today*, 2023, vol. 63, pp. 360–379. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.02.007>
15. Lu K., Hu Z., Ma J., Ma H., Dai L., Zhang J. A rechargeable iodine-carbon battery that exploits ion intercalation and iodine redox chemistry. *Nat. Commun.*, 2017, vol. 8, pp. 527–536. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00649-7>
16. Wu C., Hu M., Yan X., Shan G., Liu J., Yang J. Azo-linked covalent triazine-based framework as organic cathodes for ultrastable capacitor-type lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 36, pp. 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.01.016>
17. Zhang X., Zhou W., Zhang M., Yang Z., Huang W. Superior performance for lithium-ion battery with organic cathode and ionic liquid electrolyte. *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 52, pp. 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.053>
18. Yu Q., Tang W., Hu Y., Gao J., Wang M., Liu S., Lai H., Xu L., Fan C. Novel low-cost, high-energy-density (>700 Wh·kg⁻¹) Li-rich organic cathodes for Li-ion batteries. *Chem. Eng. J.*, 2021, vol. 415, article no. 128509. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128509>
19. Slesarenko A. A., Baymuratova G. R., Yakuschenko I. K., Tulibaeva G. Z., Vasil'ev S. G., Yudina A. V., Troshin P. A., Shestakov A. F., Yarmolenko O. V. New organic electrode materials for lithium batteries produced by condensation of cyclohexanehexone with *p*-phenylenediamine. *Synth. Met.*, 2022, vol. 289, article no. 117113. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117113>
20. Gu Y., Yang S., Zhu G., Yuan Y., Qu Q., Wang Y., Zheng H. The effects of cross-linking cations on the electrochemical behavior of silicon anodes with alginate binder. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 269, pp. 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.168>
21. Yao Y., McDowell M. T., Ryu I., Wu H., Liu N., Hu L., Nix W. D., Cui Y. Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life. *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, pp. 2949–2954. <https://doi.org/10.1021/nl201470j>
22. Wu H., Yu G., Pan L., Liu N., McDowell M. T., Bao Z., Cui Y. Stable Li-ion battery anodes by *in-situ* polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nat Commun.*, 2013, vol. 4, pp. 1943–1948. <https://doi.org/10.1038/ncomms2941>
23. Jia H., Zheng J., Song J., Luo L., Yi R., Estevez L., Zhao W., Patel R., Li X., Zhang J.-G. A novel approach to synthesize micrometer-sized porous silicon as a high performance anode for lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2018, vol. 50, pp. 589–597. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.048>
24. He D., Li P., Wang W., Wan Q., Zhang J., Xi K., Ma X., Liu Z., Zhang L., Qu X. Collaborative Design of Hollow Nanocubes, *In Situ* Cross-Linked Binder, and Amorphous Void@SiOx@C as a Three-Pronged Strategy for Ultrastable Lithium Storage. *Small*,

2019, vol. 15, article no. 1905736. <https://doi.org/10.1002/sml.201905736>

25. Wu H., Chan G., Choi J. W., Ryu I., Yao Y., McDowell M. T., Lee S. W., Jackson A., Yang Y., Hu L., Cui Y. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, vol. 7, pp. 310–315. <https://doi.org/10.1038/NNAN~O.2012.35>

26. Kulova T. L., Skundin A. M., Gavrilin I. M. Electrodes of Germanium and Germanium Phosphide Nanowires in Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries (A Review). *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, pp. 855–868. <https://doi.org/10.1134/S1023193522100081>

27. Wu S., Han C., Iocozzia J., Lu M., Ge R., Xu R., Lin Z. Germanium-Based Nanomaterials for Rechargeable Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, no. 28, pp. 7898–7922. <https://doi.org/10.1002/anie.201509651>

28. Klavetter K. C., Wood S. M., Lin Y.-M., Snider J. L., Davy N. C., Chockla A. M., Romanovicz D. K., Korgel B. A., Lee J.-W., Heller A., Mullins C. B. A high-rate germanium-particle slurry cast Li-ion anode with high Coulombic efficiency and long cycle life. *J. Power Sources*, 2013, vol. 238, pp. 123–136. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.091>

29. Gavrilin I. M., Kudryashova Yu. O., Kuz'mina A. A., Kulova T. L., Skundin A. M., Emets V. V., Volkov R. L., Dronov A. A., Borgardt N. I., Gavrilov S. A. High-rate and low-temperature performance of germanium nanowires anode for lithium-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 888, article no. 115209. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115209>

30. Kulova T. L., Skundin A. M. Renaissance of lithium electrode. *Electrochemical Energetics*, 2023,

vol. 23, no. 2, pp. 57–79 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-57-79>

31. Heubner C., Maletti S., Auer H. Hüttl J., Voigt K., Lohrberg O., Nikolowski K., Partsch M., Michaelis A. From Lithium-Metal toward Anode-Free Solid-State Batteries: Current Developments, Issues, and Challenges. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, vol. 31, article no. 2106608. <https://doi.org/10.1002/adfm.202106608>

32. Yang Y., Davies D. M., Yin Y., Borodin O., Lee J. Z., Fang C., Olguin M., Zhang Y., Sablina E. S., Wang X., Rustomji C. S., Meng Y. S. High-Efficiency Lithium-Metal Anode Enabled by Liquefied Gas Electrolytes. *Joule*, 2019, vol. 3, pp. 1986–2000. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.008>

33. Saal A., Hagemann T., Schubert U. S. Polymers for Battery Applications—Active Materials, Membranes, and Binders. *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, article no. 2001984.

34. Voropaeva D. Yu., Novikova S. A., Kulova T. L., Yaroslavtsev A. B. Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotic solvents. *Ionics*, 2018, vol. 24, pp. 1685–1692. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2333-1>

35. *Verkhneufaleiskii zavod Uralelement* (Verkhneufalei plant Uralelement. Site). Available at: <https://www.uralelement.ru/> (accessed June 18, 2023).

36. *JSC “Energiya”*. (Site). Available at: <https://www.jsc-energiya.com/> (accessed June 18, 2023).

37. Rosatom started construction of Russia’s first “gigafactory” of energy storage devices in the Kaliningrad region. *Nauchno-delovoi portal “Atomnaya energiya 2.0”* (Scientific and business portal “Nuclear Energy 2.0”). Site). Available at: <https://www.atomic-energy.ru/news/2022/10/14/129293> (accessed June 18, 2023).

Поступила в редакцию 27.07.2023; одобрена после рецензирования 10.08.2023; принята к публикации 15.09.2023
The article was submitted 27.07.2023; approved after reviewing 10.08.2023; accepted for publication 15.09.2023

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 121–133

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 121–133

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-121-133>, EDN: FYNKZY

Научная статья

УДК 621.355

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АККУМУЛЯТОРНОЙ БАТАРЕИ С УЧЕТОМ ФИЗИЧЕСКИХ ОГРАНИЧЕНИЙ НА ДОСТУПНУЮ МОЩНОСТЬ

С. Г. Обухов[✉], Д. Ю. Давыдов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30

Обухов Сергей Геннадьевич, доктор технических наук, доцент, профессор отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетика, serob99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7177-4036>

Давыдов Денис Юрьевич, кандидат технических наук, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетика, denisyudavydov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2998-6304>

Аннотация. Представлена универсальная комбинированная модель аккумуляторной батареи, построенная на основе модифицированного уравнения Шеферда и кинетической модели. Модель обеспечивает адекватное отображение основных характеристик аккумуляторной батареи в эксплуатационных режимах с учетом физических ограничений на доступную мощность. Приведены результаты верификации разработанной математической модели на примере свинцово-кислотной и литий-железо-фосфатной аккумуляторных батарей, которые доказывают ее более высокую точность по сравнению с базовой моделью аккумуляторной батареи MatLab/Simulink.

Ключевые слова: накопитель энергии, аккумуляторная батарея, математическая модель, разрядные характеристики

Для цитирования: Обухов С. Г., Давыдов Д. Ю. Математическая модель аккумуляторной батареи с учетом физических ограничений на доступную мощность // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 121–133. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-121-133>, EDN: FYNKZY

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

Article

Mathematical model of the electrochemical battery with physical constraints of available capacity

S. G. Obukhov[✉], D. Yu. Davydov

National Research Tomsk Polytechnic University

30 Lenin Avenue, Tomsk 634050, Russia

Sergey G. Obukhov, serob99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7177-4036>

Denis Yu. Davydov, denisyudavydov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2998-6304>

Abstract. The article presents a universal combined model of the electrochemical battery, built on the basis of the modified Shepherd equation and the kinetic model. The proposed model provides the adequate mapping of the basic characteristics of the battery in operating mode, taking into account the physical constraints of the capacity available. The results of verification of the developed mathematical model using lead-acid and lithium-iron-phosphate batteries are presented. These results prove its higher accuracy in comparison with the basic model of MATLAB/Simulink electrochemical battery.

Keywords: energy storage unit, electrochemical battery, mathematical model, discharge characteristics

For citation: Obukhov S. G., Davydov D. Yu. Mathematical model of the electrochemical battery with physical constraints of available capacity. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 121–133 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-121-133>, EDN: FYNKZY

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

ВВЕДЕНИЕ

Приоритетным направлением развития современной энергетики является использование возобновляемых источников энергии (ВИЭ). Внедрение технологий ВИЭ позволяет практически полностью удовлетворить растущий спрос на электроэнергию и во многом решить экологические проблемы, обусловленные выбросами углекислого газа. После непродолжительного экономического спада, вызванного пандемией COVID-19, возобновляемая энергетика выходит на привычные ежегодные темпы роста в 30–40% по объемам установленной мощности. В 2021 г. установленная мощность ВИЭ увеличилась более чем на 314 ГВт, а объем производства электроэнергии ВИЭ достиг отметки в 28.3% от мирового [1].

В настоящее время технологии возобновляемой энергетики находят практическое применение во многих отраслях промышленности, сельском хозяйстве, транспорте и жилищном строительстве. Особенно востребованы технологии ВИЭ в системах электроснабжения децентрализованных потребителей, стоимость генерируемой электроэнергии в которых зачастую является чрезвычайно высокой [2]. С учетом того, что мощность, генерируемая установками ВИЭ, крайне изменчива во времени, а потребителям необходимо гарантировать бесперебойную подачу электроэнергии, важным элементом большинства энергетических систем с ВИЭ является накопитель энергии. Применение накопителей энергии позволяет повысить эффективность электростанции за счет аккумуляирования излишков энергии в периоды ее избытка и отдачи потребителю в периоды дефицита [3]. Требованиям энергетических систем с ВИЭ по объемам и времени хранения энергии наилучшим образом соответствуют аккумуляторные батареи (АКБ), которые и получили наибольшее распространение [4, 5]. Область практического применения накопителей энергии на основе АКБ достаточ-

но обширна и постоянно расширяется: они используются в электротранспорте, в качестве источников аварийного и резервного электроснабжения, разнообразных мобильных устройствах и др. Совершенствование существующих и разработка новых устройств и технологий, использующих АКБ, определяет необходимость точного отображения их характеристик и режимов работы в процессе эксплуатации. Одним из основных инструментов решения обозначенных выше задач является математическое моделирование АКБ, что подтверждается стремительным ростом числа публикаций по данной тематике в периодических научных изданиях за последние годы [6]. Большое число исследований, посвященных моделированию АКБ, во многом объясняется тем, что на сегодняшний день на рынке представлено несколько различных типов аккумуляторов (свинцово-кислотные, литий-ионные, никель-кадмиевые и др.), каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки и, соответственно, преимущественную область практического применения [7]. Применительно к моделированию данная ситуация привела к появлению двух разных подходов в разработке математических моделей АКБ: создание универсальных моделей, пригодных для исследования АКБ разных типов, и специализированных моделей, ориентированных на АКБ определенного целевого назначения.

С точки зрения детализации процессов в АКБ математические модели можно поделить на три большие группы: физические модели, модели на основе эквивалентных электрических схем замещения и эмпирические модели на основе экспериментальных данных. Подробный обзор и сравнительный анализ моделей АКБ разных видов рассмотрен в работах [8, 9].

Физические модели базируются на уравнениях, описывающих структуру материалов аккумуляторов и химические реакции, которые происходят внутри их элементов. Модели этого типа используются

для решения разнообразных задач (исследование физико-химических причин и закономерностей саморазряда свинцово-кислотной АКБ [10], анализ зарядного процесса и синтеза алгоритмов управления процессом восполнения энергозапаса никель-водородных аккумуляторов [11], исследование диффузии частиц, кинетики межфазного переноса и механической деформации твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов [12]). Данный тип моделей позволяет с высокой точностью отобразить состояние АКБ в процессе эксплуатации, однако для их построения требуется определение с высокой точностью большого числа параметров, описывающих электрохимические процессы. Эти модели находят применение при моделировании только определенных типов АКБ, они сложны, требуют значительных вычислительных ресурсов.

Для построения *моделей на основе эквивалентных электрохимических схем замещения* используют эквивалентные электрические схемы, элементы которых отображают определенные параметры АКБ. В зависимости от степени детализации модели данного типа могут быть достаточно простыми и включать всего несколько простых элементов [13, 14] или гораздо более сложными, с использованием большого числа RC-цепочек и нелинейных элементов [8, 15]. Достоинствами данных моделей являются хорошо разработанный и доступный инструментарий по методам расчета и анализа электрических цепей, возможность построения как статических, так и динамических моделей АКБ, а также использование единых схем замещения для моделирования АКБ разных типов. Общим недостатком таких моделей является их неспособность отображать некоторые важные процессы эксплуатации АКБ (изменение ЭДС в процессе отдачи/приема энергии, деградацию, ограничения доступной емкости и др.). Для учета этих и других факторов классические модели модифицируются введением

дополнительных элементов, например, известная модель Тевенина за счет добавления RC-цепочек имитирует перенапряжение при зарядке и включает резистор саморазряда [16]. Однако повышение адекватности моделей приводит к их значительному усложнению и создает серьезные трудности в определении их параметров.

Наиболее распространенной группой моделей, которые применяются при моделировании АКБ, являются *эмпирические модели* [8, 9]. Для их построения используют разного рода экспериментальные зависимости, которые отображают протекание какого-либо процесса или изменение параметра АКБ, которые необходимо исследовать при моделировании [17]. Достоинствами эмпирических моделей являются простота и приемлемая точность в отображении изучаемых процессов, возможность идентификации параметров моделей по данным технической спецификации и применение общих функциональных зависимостей для моделирования АКБ разных типов. Для повышения точности эмпирических моделей при идентификации их параметров все чаще используют популярные в последние годы нейронные сети и методы машинного обучения [18, 19]. Такой подход позволяет добиться высокой точности в отображении моделируемых характеристик АКБ, однако это приводит к значительному усложнению моделей, а область их практического применения ограничивается конкретными марками аккумуляторов, для которых имеется детализированная экспериментальная база данных.

На основе проведенного анализа научных работ по рассматриваемой тематике и с учетом того, что конечной целью проводимых исследований является разработка программного комплекса по оптимизации состава оборудования гибридных энергетических систем с ВИЭ был сделан выбор в пользу модифицированной модели Шеферда, предложенной авторами работы [20]. Данная модель является уни-

версальной и позволяет моделировать режимы АКБ разных типов, она достаточно проста и не требовательна к вычислительным ресурсам, параметры модели легко определяются по данным технической спецификации. Модель хорошо апробирована, ее адекватность подтверждена результатами многих исследований [17, 21, 22], о высоком качестве модели свидетельствует тот факт, что именно на ее основе построена базовая модель АКБ в программном комплексе MatLab/Simulink.

Известным недостатком математической модели АКБ, встроенной в MatLab/Simulink, является то, что она не учитывает физические ограничения на доступную мощность батареи, определяемые величиной ее остаточной емкости и значениями зарядно/разрядных токов. Для устранения данного недостатка используют разные приемы и методы. Например, авторы работы [23] предлагают корректировать величину остаточного заряда АКБ через специальную степенную логарифмическую функцию в зависимости от величины тока батареи. Данный подход позволяет повысить точность модели, применим к АКБ разных типов, но требует увеличения числа параметров модели, идентификация значений которых базируется на достаточно сложной вычислительной процедуре. Результаты исследований, проведенных в Национальной лаборатории возобновляемой энергетики (NREL) [24], показывают, что можно повысить точность рассматриваемой модели АКБ за счет введения в нее ряда регрессионных зависимостей, связывающих параметры модели с условиями эксплуатации. Предложенная модель обеспечивает высокое быстродействие, она достаточно просто идентифицируется, однако для ее практического применения необходимы детальные данные экспериментальных исследований, которые не приводятся в технической спецификации на АКБ.

В результате проведенных исследований разработана комбинированная модель АКБ, в которой по модифицированной мо-

дели Шеферда определяется напряжение батареи, а для моделирования изменения емкости используется кинетическая модель (KiBaM), предложенная в работе [25]. Данная модель обеспечивает учет физических ограничений на доступную мощность, она применима для моделирования АКБ разных типов, для идентификации ее параметров достаточно только данных технической спецификации.

В качестве основного инструмента при проведении наших исследований использовался программный комплекс MatLab/Simulink (версия 2020b).

ОПИСАНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АККУМУЛЯТОРНОЙ БАТАРЕИ

Модифицированная модель Шеферда описывается следующим уравнением [20]:

$$V_{\text{batt}} = E - R \cdot i - K \frac{Q}{Q - \int_0^t idt} \cdot \int_0^t idt - R_{\text{pol}} \cdot i^* + Exp, \quad (1)$$

где V_{batt} – напряжение на клеммах АКБ; E – ЭДС аккумулятора; R – внутреннее сопротивление АКБ; i – ток через аккумулятор; i^* – фильтрованный ток; K – постоянная поляризации; Q – полная (максимальная) емкость АКБ; R_{pol} – сопротивление поляризации; Exp – напряжение экспоненциальной зоны.

Авторы работы [20] ввели в модель понятие фильтрованного тока i^* (ток, пропущенный через фильтр низких частот), что позволяет отобразить инерционную реакцию напряжения АКБ на скачкообразное изменение тока. Кроме того, они предложили использовать два независимых уравнения для описания режимов разряда и заряда, в которых в зависимости от типа АКБ видоизменяются два последних слагаемых в уравнении (1). Например, для свинцово-кислотных АКБ эти слагаемые определя-

ются по следующим уравнениям:

$$R_{\text{pol}} = \begin{cases} K \frac{Q}{Q - \int_0^t idt} & \text{при } i > 0 \text{ (режим разряда),} \\ K \frac{Q}{\int_0^t idt + 0.1 \cdot Q} & \text{при } i < 0 \text{ (режим заряда);} \end{cases} \quad (2)$$

$$Exp = \begin{cases} A \cdot \exp(-B \cdot i \cdot t) & \text{при } i > 0 \text{ (режим разряда),} \\ A \cdot [1 - \exp(-B \cdot |i| \cdot t)] & \text{при } i < 0 \text{ (режим заряда),} \end{cases} \quad (3)$$

где A – амплитуда экспоненциальной зоны напряжения, B – обратная постоянная времени экспоненциальной зоны.

Модель напряжения идентифицируется по пяти параметрам (R , E , K , A , B), значения которых определяются по данным технической спецификации АКБ. Подробное описание модифицированной модели Шеферда, на которой основана предлагаемая модель АКБ, приведено в работе [20] и справочной системе MatLab/Simulink, процедура идентификации параметров модели объясняется в работе [22].

Для отображения процессов изменения емкости АКБ в процессе эксплуатации в предлагаемой модели используется модель КиВаМ [25], построенная на основе аналогии с простой гидравлической системой. В данной модели АКБ представляется в виде двух резервуаров (рис. 1), соединенных клапаном, проводимость которого определяется константой k' . Значение k' соответствует скорости процесса химической реакции. Один резервуар вмещает заряд (объем) q_1 , который доступен для непосредственного использования, а другой резервуар содержит химически связанный заряд q_2 . Передача заряда между резервуарами происходит в тех случаях, когда существует разница в уровнях заряда (напоре) в каждом резервуаре $h_1 - h_2 \neq 0$. Резервуары имеют одинаковую высоту, но разные сечения, а соответственно, и разные объемы. Если обозначить сечение «доступного» резервуара 1 переменной c , а «связанного» резервуара 2 переменной $(1 - c)$, то их суммарная площадь будет равна единице.

Тогда при полном заполнении резервуаров величина общего суммарного напора h_{max} будет соответствовать общей вместимости обоих баков – максимальному заряду батареи Q .

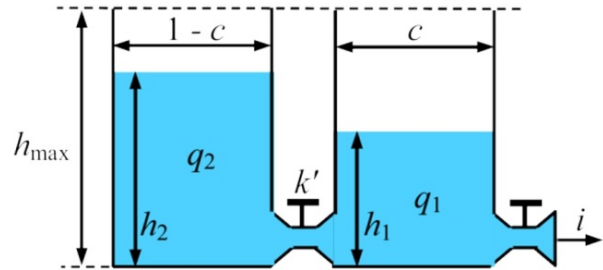


Рис. 1. Схематичное представление кинетической модели аккумуляторной батареи

Fig. 1. Schematic representation of the kinetic model of an electrochemical battery

Напор (уровень заряда) и емкость (заряд) резервуаров связываются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} h_1 &= q_1/c, \\ h_2 &= q_2/(1-c), \end{aligned} \quad (4)$$

где q_1 – доступный заряд; q_2 – связанный заряд.

Регулятор, установленный на выходе из резервуара 1, работает таким образом, что расход жидкости (величина тока i) остается постоянным в течение отдельного временного шага:

$$\frac{dq_1}{dt} = -i - k' \cdot (h_1 - h_2), \quad (5)$$

$$\frac{dq_2}{dt} = k' \cdot (h_1 - h_2).$$

С использованием преобразований Лапласа авторами работы [25] получено решение уравнений (4) и (5), описывающих процессы в АКБ на временном шаге Δ :

$$\begin{aligned} q_1 &= q_{1,0} \cdot e^{-k \cdot \Delta t} + \frac{(q_0 \cdot k \cdot c - i) \cdot (1 - e^{-k \cdot \Delta t})}{k} - \\ &\frac{i \cdot c \cdot (k \cdot \Delta t - 1 + e^{-k \cdot \Delta t})}{k}, \\ q_2 &= q_{2,0} \cdot e^{-k \cdot \Delta t} + \frac{q_0 \cdot (1 - c) \cdot (1 - e^{-k \cdot \Delta t}) - i \cdot (1 - c) \cdot (k \cdot \Delta t - 1 + e^{-k \cdot \Delta t})}{k}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $q_{1.0}$ и $q_{2.0}$ – количество заряда в доступной и связанной емкостях соответственно, при $t = 0$, и значит $q_0 = q_{1.0} + q_{2.0}$; k – новая переменная, которая определяется по выражению

$$k = \frac{k'}{c \cdot (1 - c)}. \quad (7)$$

Для построения модели емкости АКБ необходимо определить три параметра: максимальную емкость аккумулятора Q (А·ч), константу скорости k и коэффициент емкости c . Параметры модели определяются по разрядным кривым или таблицам из технической спецификации на конкретную модель АКБ. Авторы модели [25] рекомендуют использовать три разрядных кривых для одно-, десяти- и двадцатичасового разрядного тока, что позволяет определить численные значения следующих функций:

$$F_{t_1, t_{10}} = \frac{q_{t=1}}{q_{t=10}}, \quad F_{t_1, t_{20}} = \frac{q_{t=1}}{q_{t=20}}, \quad (8)$$

где $q_{t=T}$ – разрядная емкость АКБ (А·ч) при времени разряда $t = T$ часов.

Неизвестные параметры модели c и k связаны между собой следующим выражением:

$$c = \frac{F_t \cdot (1 - e^{-k \cdot t_1}) \cdot t_2 - (1 - e^{-k \cdot t_2}) \cdot t_1}{\left\{ \begin{array}{l} F_t \cdot (1 - e^{-k \cdot t_1}) \cdot t_2 - (1 - e^{-k \cdot t_2}) \cdot t_1 - \\ - k \cdot F_t \cdot t_1 \cdot t_2 + k \cdot t_1 \cdot t_2 \end{array} \right\}}. \quad (9)$$

Уравнение (9) позволяет по любым двум выбранным F_t определить зависимости c от k и по их соответствию друг другу окончательно установить их значения. После определения параметров c и k по следующему уравнению определяется максимальная емкость АКБ:

$$Q = \frac{q_{t=T} \cdot \left[(1 - e^{-k \cdot t_1}) \cdot (1 - c) + k \cdot c \cdot t \right]}{k \cdot c \cdot t}. \quad (10)$$

Степень заряда (State of Charge – SOC), или остаточная емкость АКБ, рассчитыва-

ется по выражению

$$SOC(t) = SOC(t-1) + \frac{1}{Q} \int_0^t idt. \quad (11)$$

Для учета физических ограничений на доступную емкость (мощность) АКБ уравнение (11) было модифицировано введением «буферного» заряда q_{buff} :

$$SOC(t) = SOC(t-1) + \frac{1}{Q} \left[\int_0^t idt + q_{\text{buff}} \right]. \quad (12)$$

Физически q_{buff} отображает уменьшение доступной емкости АКБ в режимах разряда большими токами, а также ограничения на принимаемую зарядную мощность при высоком уровне остаточного заряда. Математически величина q_{buff} определяется по следующим уравнениям:

$$q_{\text{buff}} = \begin{cases} q_1 & \text{при } q_1 < 0, \\ 0 & \text{при } 0 < q_1 < q_{1 \text{ max}}, \\ q_1 - q_{1 \text{ max}} & \text{при } q_1 > q_{1 \text{ max}}. \end{cases} \quad (13)$$

На основе уравнений (1)–(13) в среде MatLab/Simulink была реализована математическая модель АКБ, упрощенная функциональная схема которой приведена на рис. 2.

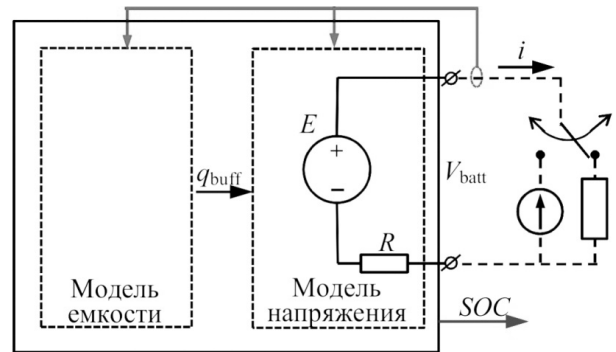


Рис. 2. Функциональная схема модели аккумуляторной батареи

Fig. 2. Functional scheme of an electrochemical battery model

Разработанная модель отображает динамическую реакцию напряжения на изменение тока АКБ и определяет текущую величину остаточного заряда, что позволяет

использовать ее для решения разнообразных задач, связанных с выбором и управлением режимами АКБ.

ВЕРИФИКАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Для верификации разработанной модели использовались данные технической спецификации двух АКБ разных типов, номинальной емкостью 200 Ач, от компаний Yellow Battery и CS Battery Energy CO., Limited [26, 27]:

- свинцово-кислотный аккумулятор панцирного типа с трубчатыми электродами и жидким электролитом OPzS 2V200Ah;
- литий-железо-фосфатный аккумулятор LFP 12.8V200Ah.

Данные типы АКБ допускают глубокий разряд и обеспечивают большое число зарядно-разрядных циклов, благодаря чему их часто используют в качестве накопителей энергии в автономных системах электроснабжения на основе ВИЭ.

По паспортным разрядным кривым АКБ идентифицированы параметры их математических моделей, которые представлены в таблице.

При проведении вычислительных экспериментов значения параметров, приве-

денные в таблице, использовались как для разработанной модели АКБ, так и встроенной модели MatLab/Simulink, что обеспечивает их корректное сравнение.

На рис. 3 представлены результаты моделирования разрядных характеристик АКБ при разных значениях разрядного тока, которые выражены в долях от величины номинальной емкости C .

Маркерами на рис. 3 показаны экспериментальные точки разрядных кривых, а линиями представлены результаты моделирования. Результаты моделирования показывают, что разработанная модель обеспечивает адекватное отображение разрядных характеристик АКБ с удовлетворительной точностью.

Для проверки возможностей модели отображать динамические характеристики АКБ была проведена серия вычислительных экспериментов при работе на разных профилях нагрузки. В качестве примера на рис. 4 представлены результаты моделирования режимов АКБ OPzS 2V200Ah при эксплуатации по типовому профилю энергетических систем на основе ВИЭ [28]. В данном нагрузочном профиле величина зарядно-разрядных токов АКБ изменяется в пределах от $-0.25C$ до $0.2C$, что обуславливает изменение уровня остаточного заряда батареи в широком диапазоне. Получен-

Параметры математических моделей аккумуляторных батарей

Table 1. Parameters of the mathematical models of electrochemical batteries

Наименование параметра	Значение параметра	
	OPzS 2V200Ah	LFP 12.8V200Ah
Модель напряжения		
ЭДС аккумулятора, E (В)	2.0602	12.90
Внутреннее сопротивление, R (Ом)	0.0017	0.0006
Постоянная поляризации, K (В/А·ч)	0.000282	0.00121
Амплитуда экспоненциальной зоны напряжения, A (В)	0.0476	1.724
Обратная постоянная времени экспоненциальной зоны, B (1/А·ч)	6.0	0.333
Модель емкости		
Максимальная емкость аккумулятора, Q (А·ч)	238.27	221.08
Константа скорости, k (А)	1.80	0.7
Коэффициент емкости, c	0.23	0.835

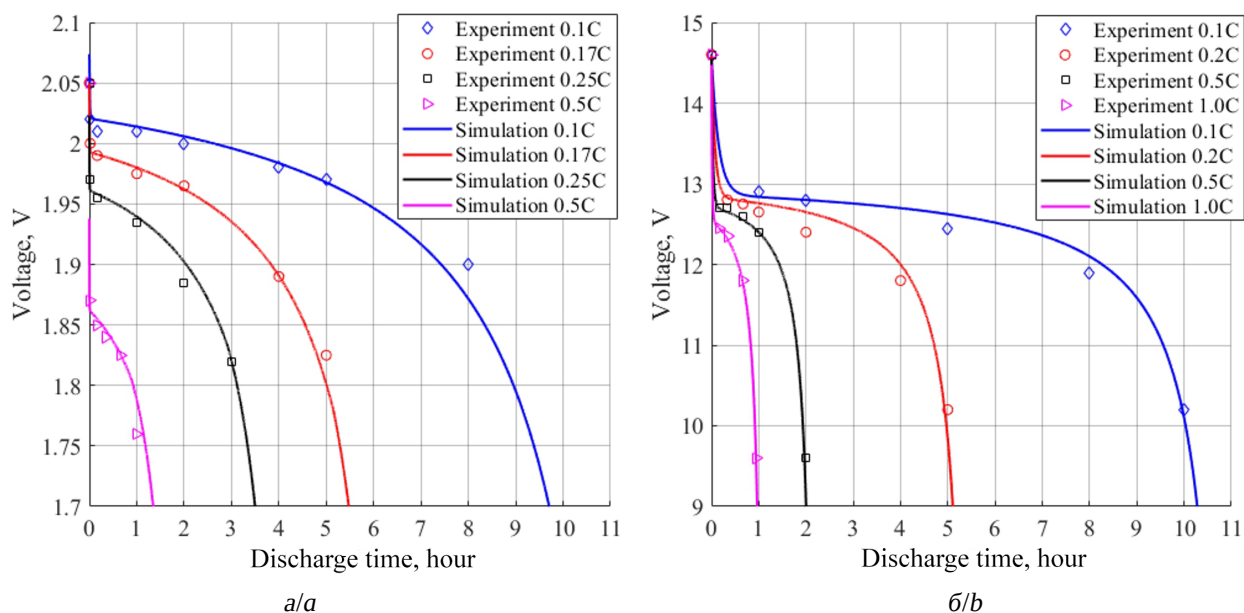


Рис. 3. Разрядные характеристики аккумуляторов: а – OPzS 2V200Ah; б – LFP 12.8V200Ah (цвет онлайн)
 Fig. 3. Battery discharge characteristics: a – OPzS 2V200Ah; b – LFP 12.8V200Ah (color online)

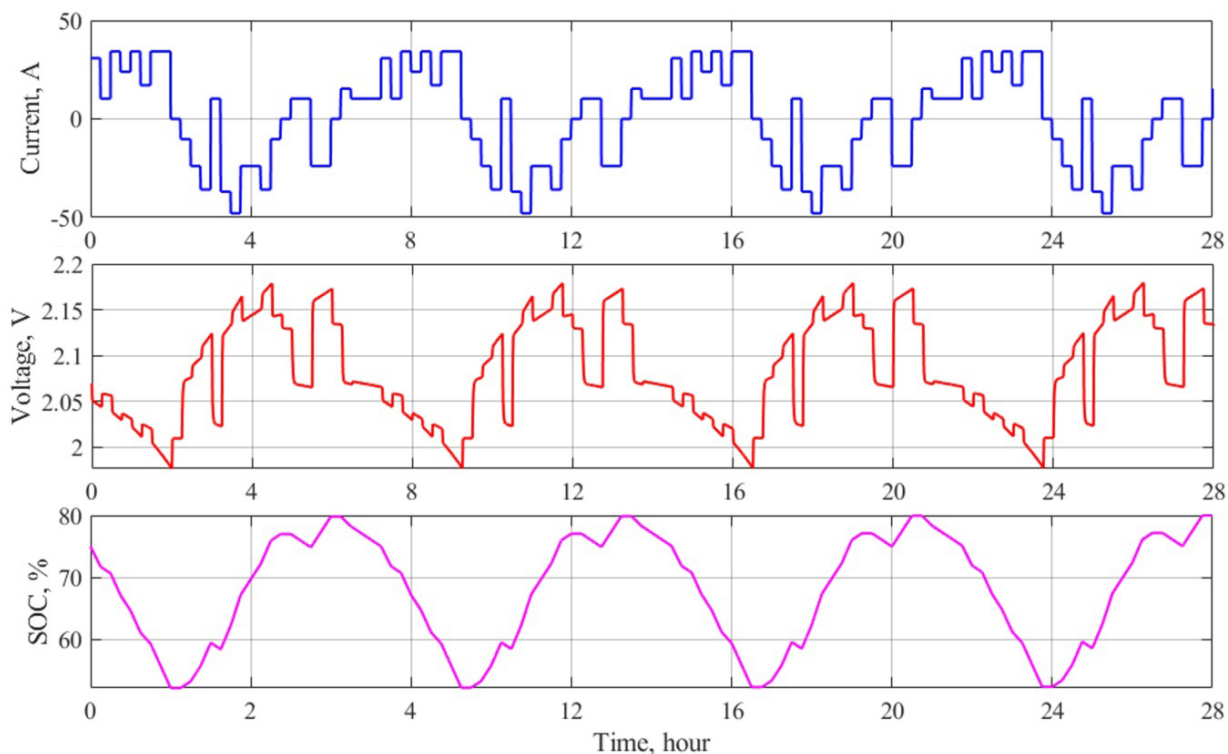


Рис. 4. Результаты моделирования режимов батареи OPzS 2V200Ah при эксплуатации по профилю автономных энергетических систем на основе ВИЭ (цвет онлайн)
 Fig. 4. The results of the simulation the operating modes of the battery OPzS 2V200Ah in the storage system of an autonomous energy system based on renewable energy sources (color online)

ные результаты моделирования хорошо согласуются с результатами тестовых экспериментов над АКБ серии OPzS, представленными в работе [28].

Оценка способности разработанной модели учитывать физические ограничения на величину доступной мощности АКБ проводилась путем сравнения с результатами моделирования, полученными на стандартной модели MatLab/Simulink. На рис. 5 представлены результаты моделирования разрядных кривых АКБ OPzS 2V200Ah в зависимости от величины снятой с батареи разрядной емкости.

Из результатов моделирования видно, что при величине разрядного тока 0.1C предложенная модель обеспечивает абсолютно идентичные результаты с базовой моделью MatLab/Simulink, а различия проявляются только при больших значениях разрядного тока. Объясняется это тем, что величина остаточной емко-

сти АКБ в MatLab-модели определяется простым суммированием израсходованных/полученных А·ч, а в предлагаемой модели корректируется на каждом шаге моделирования в соответствии с процедурой, описанной выше. Это позволяет более точно отобразить известный закон Пейкерта, определяющий зависимость доступной емкости АКБ от величины разрядного тока. Представленные на рис. 5 результаты моделирования свидетельствуют о том, что предложенная модель обеспечивает более точное отображение величины доступной емкости АКБ в сравнении с моделью MatLab/Simulink.

Следует отметить, что не учет фактора ограничения доступной мощности АКБ может приводить к существенным ошибкам моделирования при относительно больших значениях зарядно-разрядных токов, характерных для автономных энергетических систем на основе ВИЭ. Степень влияния

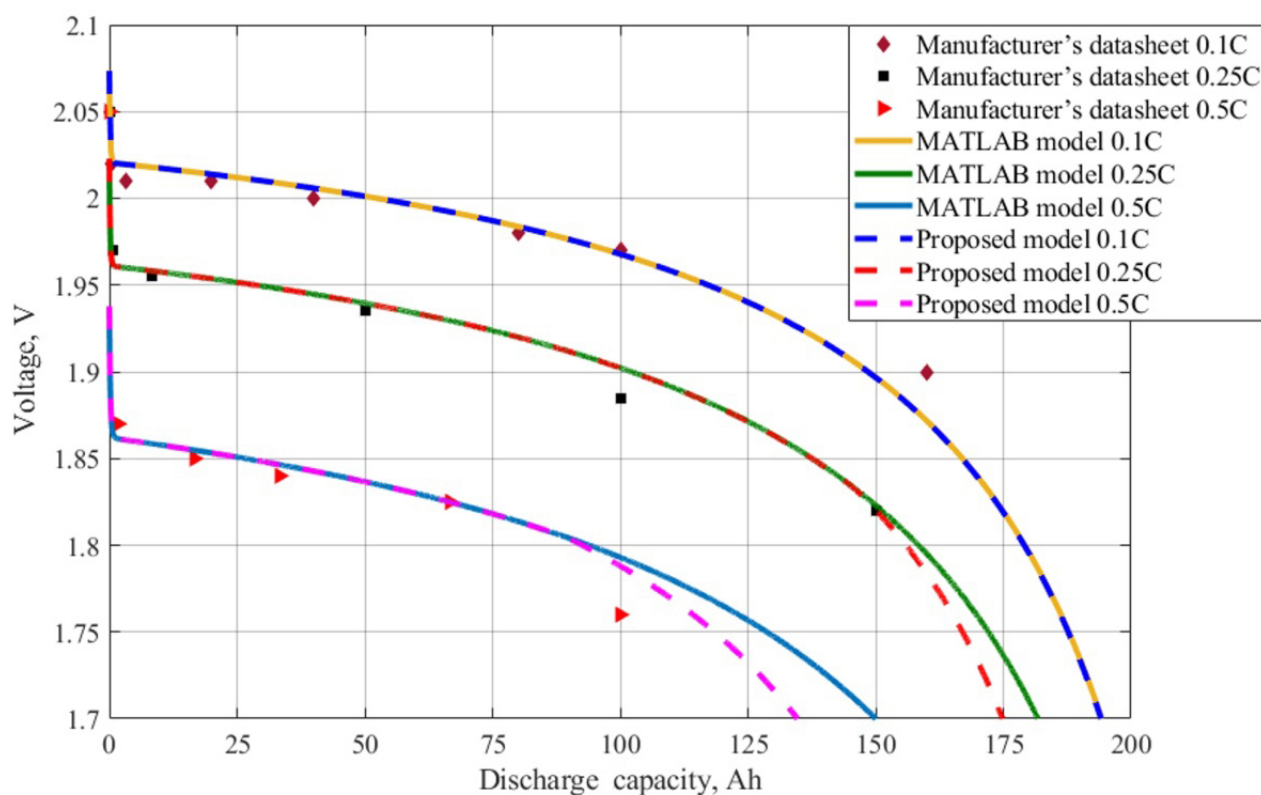


Рис. 5. Результаты моделирования разрядных характеристик батареи OPzS 2V200Ah (цвет онлайн)

Fig. 5. The simulation results of the battery OPzS 2V200Ah discharge characteristics (color online)

данного фактора на характеристики батареи во многом определяется ее типом. Результаты проведенных вычислительных экспериментов показали практически полную идентичность модельных характеристик АКБ LFP 12.8V200Ah, полученных на предлагаемой модели и модели MatLab/Simulink в широком диапазоне изменения разрядных токов, вплоть до величины, близкой к 1С. Для свинцово-кислотных АКБ влияние данного фактора необходимо учитывать уже при величине разрядных токов более 0.1С, что и демонстрируют результаты моделирования, приведенные на рис. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлены результаты исследований по разработке универсальной модели АКБ, позволяющей моделировать режимы работы АКБ разных типов, используя в качестве исходных данных толь-

ко техническую спецификацию. Предложена комбинированная модель, построенная на основе модифицированного уравнения Шеферда и кинетической модели АКБ. Введено понятие «буферного» заряда, позволяющего учесть при моделировании физические ограничения на доступную емкость АКБ. Результаты верификации предложенной модели показали, что она обеспечивает адекватное отображение разрядных кривых и динамических характеристик свинцово-кислотных и литий-железо-фосфатных АКБ, отобранных для исследования, при этом точность модели выше по сравнению с базовой моделью MatLab/Simulink. Разработанная модель построена по модульному принципу, а это позволяет достаточно просто ее модифицировать, дополнив модулями деградации и температурной вариации параметров АКБ, что и является очередными задачами проводимого исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Renewables 2022 Global Status Report. Paris : REN21 Secretariat, 2022. 312 p. URL: https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2022_Full_Report.pdf (дата обращения: 18.06.2023).
2. Shivarama K. K., Sathish K. K. A review on hybrid renewable energy systems // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 52(C). P. 907–916. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.187>
3. Обухов С. Г., Плотников И. А., Масолов В. Г. Анализ режимов работы накопителей энергии в автономных гибридных электростанциях с возобновляемыми источниками энергии // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. 2018. № 13–15. С. 55–67. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2018.13-15.055-067>
4. Kebede A. A., Kalogiannis T., Van Mierlo J., Berecibar M. A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 159. Article number 112213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112213>
5. Behabtu H. A., Messagie M., Coosemans T., Berecibar M., Anlay Fante K., Kebede A. A., Van Mierlo J. A Review of Energy Storage Technologies' Application Potentials in Renewable Energy Sources Grid Integration // *Sustainability*. 2020. Vol. 12 (24). Article number 10511. <https://doi.org/10.3390/su122410511>
6. Мартыанов А. С., Гриценко А. В., Шенелев В. Д., Граков Ф. Н., Плехушина В. С. Имитационная модель накопителя электрической энергии // *Транспорт. Транспортные сооружения. Экология*. 2020. № 4. С. 60–70. <https://doi.org/10.15593/24111678/2020.01.08>
7. Кулова Т. Л., Николаев И. И., Фатеев В. Н., Алиев А. Ш. Современные электрохимические системы аккумулирования энергии // *Kimya Problemleri*. 2018. Т. 16, № 1. С. 9–34.
8. Tamilselvi S., Gunasundari S., Karuppiah N., Razak R. A., Madhusudan S., Nagarajan V. M., Sathish T., Shamim M. Z. M., Saleel C. A., Afzal A. A. Review on Battery Modelling Techniques // *Sustainability*. 2021. Vol. 13. Article number 10042. <https://doi.org/10.3390/su131810042>
9. Hu X., Li S., Peng H. A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 198. P. 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.013>
10. Волков С. С., Ильин М. Е., Рогачёв В. Д., Набатчиков А. В. Моделирование процессов изменения электрических характеристик свинцово-кислотного аккумулятора // *Вестник РГРТУ*. 2020.

№ 71. С. 196–208. <https://doi.org/10.21667/1995-4565-2020-71-196-208>

11. Стеганов Г. Б., Чудновский Ю. А. Математическая модель аккумуляторной батареи для зарядного процесса ступенчатым током // Труды Военно-космической академии имени А. Ф. Можайского. 2017. № 657. С. 34–40.

12. Song X., Lu Y., Wang F., Zhao X., Chen H. A coupled electro-chemo-mechanical model for all-solid-state thin film Li-ion batteries: The effects of bending on battery performances // J. Power Sources. 2020. Vol. 452. Article number 227803. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227803>

13. Борисов П. В., Воробьев А. А., Константинов К. В., Самаркина И. К. Исследование характеристик литий-ионной аккумуляторной батареи // Известия Петербургского университета путей сообщения. 2023. Т. 20, № 1. С. 207–221. <https://doi.org/10.20295/1815-588X-2023-1-207-221>

14. Nejad S., Gladwin D. T., Stone D. A. A systematic review of lumped-parameter equivalent circuit models for real-time estimation of lithium-ion battery states // J. Power Sources. 2016. Vol. 316. P. 183–196. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.042>

15. Барсегян К. Р., Перепелица М. А., Онищенко Д. О. Разработка математической модели литий-ионной аккумуляторной батареи и ее сравнение с существующими аналогами // Известия МГТУ «МАМИ». 2022. Т. 16, № 1. С. 81–88. <https://doi.org/10.17816/2074-0530-104574>

16. He H., Xiong R., Fan J. Evaluation of Lithium-Ion Battery Equivalent Circuit Models for State of Charge Estimation by an Experimental Approach // Energies. 2011. Vol. 4, № 4. P. 582–598. <https://doi.org/10.3390/en4040582>

17. Добрего К. В., Бладыко Ю. В. Моделирование аккумуляторных батарей и их сборок с учетом деградации параметров // Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. 2021. Т. 64, № 1. С. 27–39. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2021-64-1-27-39>

18. Zhang S., Guo X., Zhang X. Modeling of back-propagation neural network based state-of-charge estimation for lithium-ion batteries with consideration of capacity attenuation // Advances in Electrical and Computer Engineering. 2019. Vol. 19, № 3.

Article number 10. <https://doi.org/10.4316/AECE.2019.03001>

19. Kashkooli A. G., Fathiannasab H., Mao Z., Chen Z. Application of artificial intelligence to state-of-charge and state-of-health estimation of calendar-aged lithium-ion pouch cells // J. Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166, № 4. Article number A605. <https://doi.org/10.1149/2.0411904jes>

20. Tremblay O., Dessaint L. A. Experimental Validation of a Battery Dynamic Model for EV Applications // World Electric Vehicle Journal. 2009. Vol. 3, № 2. P. 289–298. <https://doi.org/10.3390/wevj3020289>

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

22. Campagna N., Castiglia V., Miceli R., Mastromauro R. A., Spataro C., Trapanese M., Viola F. Battery Models for Battery Powered Applications: A Comparative Study // Energies. 2020. Vol. 13, № 16. Article number 4085. <https://doi.org/10.3390/en13164085>

23. Song D., Sun C., Wang Q., Jang D. A Generic Battery Model and Its Parameter Identification // Energy and Power Engineering. 2018. Vol. 10, № 1. P. 10–27. <https://doi.org/10.4236/epe.2018.101002>

24. Raszmann E., Baker K., Shi Y., Christensen D. Modeling Stationary Lithium-Ion Batteries for Optimization and Predictive Control // IEEE Power and Energy Conference. Champaign, Illinois, February 23–24, 2017. Conference paper NREL/CP-5B00-67809. <https://doi.org/10.1109/PECI.2017.7935755>

25. Manwell J. F., McGowan J. G. Lead acid battery storage model for hybrid energy systems // Solar Energy. 1993. Vol. 50, № 5. P. 399–405. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(93\)90060-2](https://doi.org/10.1016/0038-092X(93)90060-2)

26. Компания CS Battery Energy CO Limited [сайт]. URL: <https://www.csbattery.cn/> (дата обращения: 18.06.2023).

27. Компания Yellow Battery [сайт]. URL: <https://yellow-battery.ru/> (дата обращения: 18.06.2023).

28. Bindner H., Cronin T., Lundsager P., Manwell J. F., Abdulwahid U., Baring-Gould I. Lifetime modelling of lead acid batteries. Denmark : Forskningscenter Risoe, 2005. Risoe-R, No. 1515(EN).

REFERENCES

1. *Renewables 2022 Global Status Report*. Paris: REN21 Secretariat, 2022. 312 p. Available at: https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2022_Full_Report.pdf (accessed June 18, 2023).

2. Shivarama K. K., Sathish K. K. A review on hybrid renewable energy systems. *Renewable and Sus-*

tainable Energy Reviews, 2015, vol. 52(C), pp. 907–916. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.187>

3. Obukhov S. G., Plotnikov I. A., Masolov V. G. The analysis of operation modes of energy stores in autonomous hybrid power plants with renewable energy resources. *Alternative Energy and Ecology*

(ISJAE), 2018, no. 13–15, pp. 55–67 (in Russian). <https://doi.org/10.15518/isjaee.2018.13-15.055-067>

4. Kebede A. A., Kalogiannis T., Van Mierlo J., Berecibar M. A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, vol. 159, article no. 112213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112213>

5. Behabtu H. A., Messagie M., Coosemans T., Berecibar M., Anlay Fante K., Kebede A. A., Van Mierlo J. A Review of Energy Storage Technologies' Application Potentials in Renewable Energy Sources Grid Integration. *Sustainability*, 2020, vol. 12 (24), article no. 10511. <https://doi.org/10.3390/su122410511>

6. Martyanov A. S., Gritsenko A. V., Shep-elev V. D., Pletukhina V. S. Electric energy storage simulation model. *Transport. Transport Facilities. Ecology*, 2020, no. 3, pp. 60–70 (in Russian). <https://doi.org/10.15593/24111678/2020.01.08>

7. Kulova T. L., Nikolaev I. I., Fateev V. N., Aliev A. Sh. Modern electrochemical energy storage systems. *Kimya Problemleri*, 2018, vol. 16, no. 1, pp. 9–34 (in Russian).

8. Tamilselvi S., Gunasundari S., Karuppiyah N., Razak R. A., Madhusudan S., Nagarajan V. M., Sathish T., Shamim M. Z. M., Saleel C. A., Afzal A. A. Review on Battery Modelling Techniques. *Sustainability*, 2021, vol. 13, article no. 10042. <https://doi.org/10.3390/su131810042>

9. Hu X., Li S., Peng H. A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, vol. 198, pp. 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.013>

10. Volkov S. S., Il'in M. E., Rogachyov V. D., Nabatchikov A. V. Modeling of the processes of changing the electrical characteristics of a lead-acid battery. *Bulletin of RGRTU*, 2020, no. 71, pp. 196–208 (in Russian). <https://doi.org/10.21667/1995-4565-2020-71-196-208>

11. Steganov G. B., Chudnovskij Yu. A. Mathematical model of a battery for a step-current charging process. *Proceedings of the Military Space Academy named after A. F. Mozhaisky*, 2017, no. 657, pp. 34–40 (in Russian).

12. Song X., Lu Y., Wang F., Zhao X., Chen H. A coupled electro-chemo-mechanical model for all-solid-state thin film Li-ion batteries: The effects of bending on battery performances. *J. Power Sources*, 2020, vol. 452, article no. 227803. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227803>

13. Borisov P. V., Vorob'ev A. A., Konstantinov K. V., Samarkina I. K. Research of lithium-ion battery characteristics. *Proceedings of Petersburg Transport University*, 2023, vol. 20, no. 1, pp. 207–221 (in Russian). <https://doi.org/10.20295/1815-588X-2023-1-207-221>

14. Nejad S., Gladwin D. T., Stone D. A. A systematic review of lumped-parameter equivalent circuit models for real-time estimation of lithium-ion battery

states. *J. Power Sources*, 2016, vol. 316, pp. 183–196. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.042>

15. Barsegyan K. R., Perepeliza M. A., Onishchenko D. O. Mathematical model creation for the lithium-ion battery and its comparing with analogs. *Izvestiya MGTU MAMI*, 2022, vol. 16, no. 1, pp. 81–88 (in Russian). <https://doi.org/10.17816/2074-0530-104574>

16. He H., Xiong R., Fan J. Evaluation of Lithium-Ion Battery Equivalent Circuit Models for State of Charge Estimation by an Experimental Approach. *Energies*, 2011, vol. 4, no. 4, pp. 582–598. <https://doi.org/10.3390/en4040582>

17. Dobrego K. V., Bladyko Y. V. Modeling of Batteries and their Assemblies Taking into Account the Degradation of Parameters. *ENERGETIKA. Proceedings of CIS higher education institutions and power engineering associations*, 2021, vol. 64, no. 1, pp. 27–39 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2021-64-1-27-39>

18. Zhang S., Guo X., Zhang X. Modeling of back-propagation neural network based state-of-charge estimation for lithium-ion batteries with consideration of capacity attenuation. *Advances in Electrical and Computer Engineering*, 2019, vol. 19, no. 3, article no. 10. <https://doi.org/10.4316/AECE.2019.03001>

19. Kashkooli A. G., Fathiannasab H., Mao Z., Chen Z. Application of artificial intelligence to state-of-charge and state-of-health estimation of calendared lithium-ion pouch cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 4, article no. A605. <https://doi.org/10.1149/2.0411904jes>

20. Tremblay O., Dessaint L. A. Experimental Validation of a Battery Dynamic Model for EV Applications. *World Electric Vehicle Journal*, 2009, vol. 3, no. 2, pp. 289–298. <https://doi.org/10.3390/wevj3020289>

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

22. Campagna N., Castiglia V., Miceli R., Mastrotauro R. A., Spataro C., Trapanese M., Viola F. Battery Models for Battery Powered Applications: A Comparative Study. *Energies*, 2020, vol. 13, no. 16, article no. 4085. <https://doi.org/10.3390/en13164085>

23. Song D., Sun C., Wang Q., Jang D. A Generic Battery Model and Its Parameter Identification. *Energy and Power Engineering*, 2018, vol. 10, no. 1, pp. 10–27. <https://doi.org/10.4236/epe.2018.101002>

24. Raszmann E., Baker K., Shi Y., Christensen D. Modeling Stationary Lithium-Ion Batteries for Optimization and Predictive Control. *IEEE Power and Energy Conference*. Champaign, Illinois, February 23–24, 2017. Conference paper NREL/CP-5B00-67809. <https://doi.org/10.1109/PECI.2017.7935755>

25. Manwell J. F., McGowan J. G. Lead acid battery storage model for hybrid energy systems. *Solar Energy*, 1993, vol. 50, no. 5, pp. 399–405. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(93\)90060-2](https://doi.org/10.1016/0038-092X(93)90060-2)

26. *Company CS Battery Energy CO Limited* (site). Available at: <https://www.csbattery.cn.com/> (accessed June 18, 2023).

27. *Company Yellow Battery* (site). Available at: <https://yellow-battery.ru/> (accessed June 18, 2023).

28. Bindner H., Cronin T., Lundsager P., Manwell J. F., Abdulwahid U., Baring-Gould I. *Lifetime modelling of lead acid batteries*. Denmark, Forskningscenter Risoe, 2005. Risoe-R, No. 1515(EN).

Поступила в редакцию 06.07.2023; одобрена после рецензирования 28.07.2023; принята к публикации 15.09.2023
The article was submitted 06.07.2023; approved after reviewing 28.07.2023; accepted for publication 15.09.2023

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 134–144

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 134–144

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-134-144>, EDN: DOITUB

Научная статья

УДК 546.56

НЕЛИНЕЙНАЯ ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ

В. Г. Гоффман[✉], А. Д. Макарова, Е. Р. Бахытова, Д. Д. Завитаева, А. В. Гороховский, Н. О. Морозова,
Е. В. Третьяченко, М. А. Викулова, Н. В. Горшков, Я. А. Гоннова, А. М. Байняшев

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.

Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

Гоффман Владимир Георгиевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов», vgoff@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

Макарова Анна Дмитриевна, аспирант, gnmak@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

Бахытова Ельдана Руслановна, студент, eruslanovnaa@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-5289-497X>

Завитаева Дарья Дмитриевна, магистрант, dasazavitaeva@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-5031-4727>

Гороховский Александр Владиленович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия и химическая технология материалов», algo54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>

Морозова Наталья Олеговна, аспирант, dlg2@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7443-3966>

Третьяченко Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», trev07@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>

Викулова Мария Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», vikulovama@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

Горшков Николай Вячеславович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», navigator03@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>

Гоннова Яна Алексеевна, студент, gonnova2020@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7484-743X>

Байняшев Алексей Михайлович, аспирант, ambal281191@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

Аннотация. Методом нелинейной импедансной спектроскопии проведены экспериментальные исследования электрохимических и электрофизических свойств протонированного полититаната калия и модифицированного придерита. В зависимости от величины поляризационного напряжения (DC) и величины возмущающего сигнала (AC) определены частотные зависимости сопротивления объёма зёрен и межзёренных границ.

Ключевые слова: протонированный полититанат калия, нелинейная импедансометрия, сопротивление, межзёренные границы, голландит, придерит

Для цитирования: Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Бахытова Е. Р., Завитаева Д. Д., Гороховский А. В., Морозова Н. О., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Горшков Н. В., Гоннова Я. А., Байняшев А. М. Нелинейная импедансная спектроскопия композиционных материалов на основе полититаната калия // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 134–144. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-134-144>, EDN: DOITUB

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

Article

Nonlinear impedance spectroscopy of composite materials based on potassium polytitanate

V. G. Goffman[✉], A. D. Makarova, E. R. Bakhytova, D. D. Zavitaeva, A. V. Gorokhovskiy,
N. O. Morozova, E. V. Tretyachenko, M. A. Vikulova, N. V. Gorshkov, I. A. Gonnova, A. M. Bainyashev

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov

77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

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

Anna D. Makarova, gnmak@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

Eldana R. Bakhytova, eruslanovnaa@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-5289-497X>

Daria D. Zavitaeva, dasazavitaeva@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-5031-4727>

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

Natalia O. Morozova, dlg2@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7443-3966>

Elena V. Tretyachenko, trev07@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>

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

Nikolai V. Gorshkov, navigator03@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>

Iana A. Gonnova, gonnova2020@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7484-743X>

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

Abstract. Experimental studies of the electrochemical and electrophysical properties of protonated potassium polytitanate and sodium-modified pryderite were carried out using the method of nonlinear impedance spectroscopy. The frequency dependencies of the resistance of the volume of grains and grain boundaries were determined depending on the magnitude of the polarization voltage (DC) and on the value of the perturbation signal (AC).

Keywords: protonated potassium polytitanate, nonlinear impedancemetry, resistance, grain boundaries, hollandite, priderite

For citation: Goffman V. G., Makarova A. D., Bakhytova E. R., Zavitaeva D. D., Gorokhovskiy A. V., Morozova N. O., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Gorshkov N. V., Gonnova I. A., Bainyashev A. M. Nonlinear impedance spectroscopy of composite materials based on potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 134–144 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-134-144>, EDN: DOITUB

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

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия электрохимического импеданса (EIS) – это универсальный метод, используемый для характеристики таких явлений, как ионный перенос в твёрдых и жидких электролитах, коррозия, релаксационные процессы в релаксаторах и диэлектрических материалах, и таких систем, как топливные элементы [1], батареи [2] и различного рода накопители энергии. В строгом смысле слова термин «EIS» может использоваться только при условиях малого сигнала, т. е. когда реакция системы линейна и в системе не протекают фарадеевские процессы. Однако в условиях слабого сигнала кинетическая информация, присутствующая в нелинейной части отклика, будет отсутствовать. Кроме того, возмущение малой амплитуды часто приводит к плохому отношению сигнал/шум. Поэтому интерес к так называемой нелинейной импедансной спектроскопии в настоящее время растёт, и измерения, выполненные с применением

больших амплитуд и больших поляризующих напряжений, представлены в литературе как результаты NLEIS [3].

NLEIS начинает широко применяться для исследования твёрдых электролитов, керамических материалов, полупроводников, модифицированных стёкол [4]. Например, наноккомпозит 50BiV-50SrBaIO [5] является сегнетоэлектриком ниже температуры 730 К, а выше 730 К является хорошим ионным проводником, твёрдым электролитом [6–9]. Этот материал демонстрирует значительные нелинейные электрические эффекты даже в слабом электрическом поле. Происхождение подобных нелинейных эффектов зависит от процессов, наблюдаемых в разных температурных и частотных диапазонах. В области низких частот и высоких температур нелинейности обусловлены межфазными процессами. В области высоких частот и низких температур вклад в нелинейные эффекты могут давать и процессы прыжков и блокирования ионов, протекающие в фазах с разной концентрацией

подвижных ионов (например, образование двойного ионного слоя на границах фаз) [5].

Мы также встречали наличие нелинейных эффектов в наших предыдущих исследованиях. В частности, было обнаружено [10], что для компактированных образцов порошка протонированного полититаната калия годографы импеданса при различных значениях внешнего поляризирующего напряжения состоят из двух последовательных дуг – высокочастотной и «искаженной» среднечастотной (рис. 1). При этом радиус высокочастотной дуги не изменяется от увеличения значения возмущающей амплитуды, что свидетельствует о неизменности проводимости объёма зёрен протонированного полититаната калия (ППТК). С другой стороны, эффективный радиус среднечастотной дуги годографа импеданса заметно уменьшается, что может быть следствием увеличения проводимости межзёренных границ.

Для выяснения возможностей применения методов нелинейной импедансной спектроскопии к различным типам материалов в настоящей работе были продолжены экспериментальные исследования компактированного порошка квазиаморфного/ква-

зикристаллического ППТК [10] в сопоставлении с компактированными порошками аморфного базового полититаната калия (ПТК), порошком кристаллического придерита (сложный титанат калия-железа, имеющего состав и структуру голландитоподобного твёрдого раствора). Кроме того, методом нелинейной импедансной спектроскопии анализировалась керамика, полученная при спекании компактированных порошков придерита.

Частицы ППТК и ПТК имеют слоистую структуру, сформированную двойными слоями титанкислородных октаэдров, в межслойном пространстве которых располагаются катионы, компенсирующие отрицательный заряд полианионных слоев. При этом ППТК имеет квазикристаллическую структуру лепидокрокита [11], в то время как у базового ПТК эта структура сильно искажена за счет варьирования межслойного расстояния полианионов в широких пределах [12], что придает ему аморфный характер. Придерит же ($K_{1.6}Fe_{1.6}Ti_{6.4}O_{16}$) имеет выраженную туннельную кристаллическую структуру, сформированную ячейками 2×2 , т. е. сформированными теми же титанкислородными октаэдрами, в которых располо-

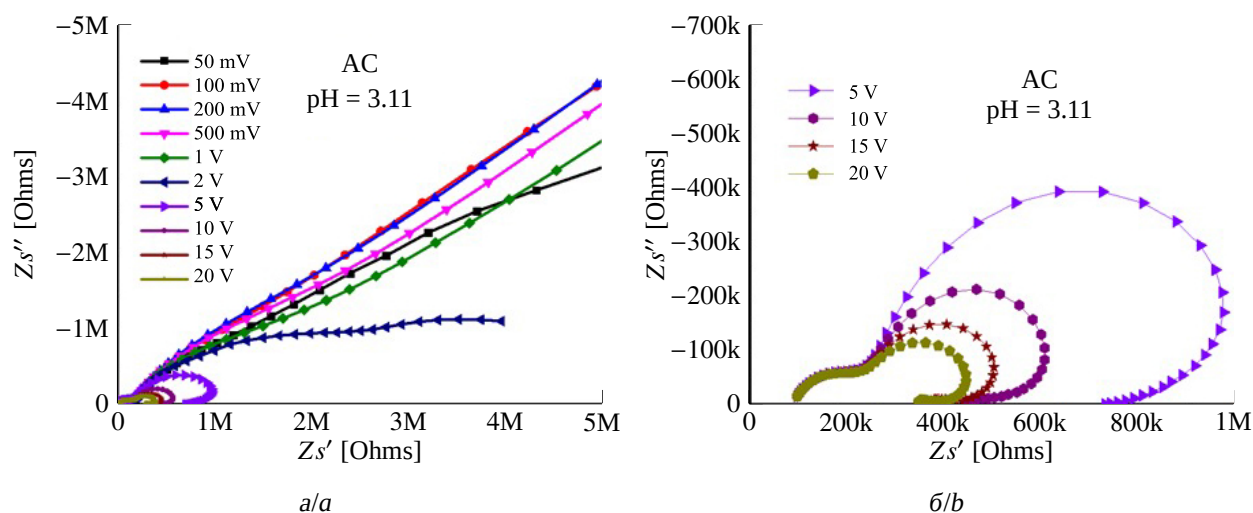


Рис. 1. Годографы импеданса протонированного ПТК с $pH = 3.11$ [10] при различных значениях внешнего поляризирующего напряжения: а – от 50 мВ до 20 В; б – от 5 до 20 В (цвет онлайн)

Fig. 1. Hodographs of the impedance of protonated PPT with $pH = 3.11$ [10] at different values of the external polarizing voltage: а – from 50 mV to 20 V; б – from 5 to 20 V (color online)

жены ионы калия и которые относительно свободно перемещаются внутри этих туннелей [13].

Следует отметить структурные различия. Для ППТК основным носителем заряда, по-видимому, является протон, а для базового ПТК и придерита – ион калия. Следует также отметить разницу в структуре компактированных порошков придерита и спечённой керамики на его основе. Характер межзёренной границы монолитной керамики отличается от характера межзёренной границы в материале, представляющем собой образец компактированного порошка.

Сопоставление характера поведения этих столь различных по своему составу и структуре материалов позволит более широко раскрыть возможности применения методик нелинейной импедансной спектроскопии.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния амплитуды электрических полей, как переменного (AC), так и постоянного (DC) поля, на частотные зависимости импеданса ячеек типа Ag/компактированный порошок материала/Ag с целью обнаружения и изучения нелинейных эффектов, протекающих в исследованных материалах, представляющих собой различной формы титанаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протонированные формы ППТК получали, как описано в работе [14], путём добавления к водной суспензии, содержащей базовый ПТК и определённые количества 10%-ного раствора H_2SO_4 при постоянном перемешивании до получения стабильного фиксированного значения $pH = 3.11$. Базовый ПТК синтезировали при $500^\circ C$ по методике [12] на основе смеси $TiO_2 : KOH : KNO_3$, взятой в весовом соотношении 30 : 50 : 20. Водная дисперсия полученного после промывки водой порошка имела $pH = 11.5$.

Порошок придерита синтезировали на основе базового ПТК, модифицирован-

ного в водном растворе сульфата железа по методике работы [13] с последующей термической обработкой при температуре $1050^\circ C$.

Таблетки компактированных порошков диаметром 12 мм и толщиной приблизительно 1 мм получали прессованием под давлением 250 МПа. Компактированные порошки придерита спекали при $1050^\circ C$ в течение 2 ч в муфельной электропечи.

Для изучения фазового состава синтезированных материалов использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA. Как показали исследования, все образцы ППТК, ПТК имели квазиаморфную структуру, за исключением состава, полученного при $pH = 3.11$ (рис. 2, а). Рентгенофазовый

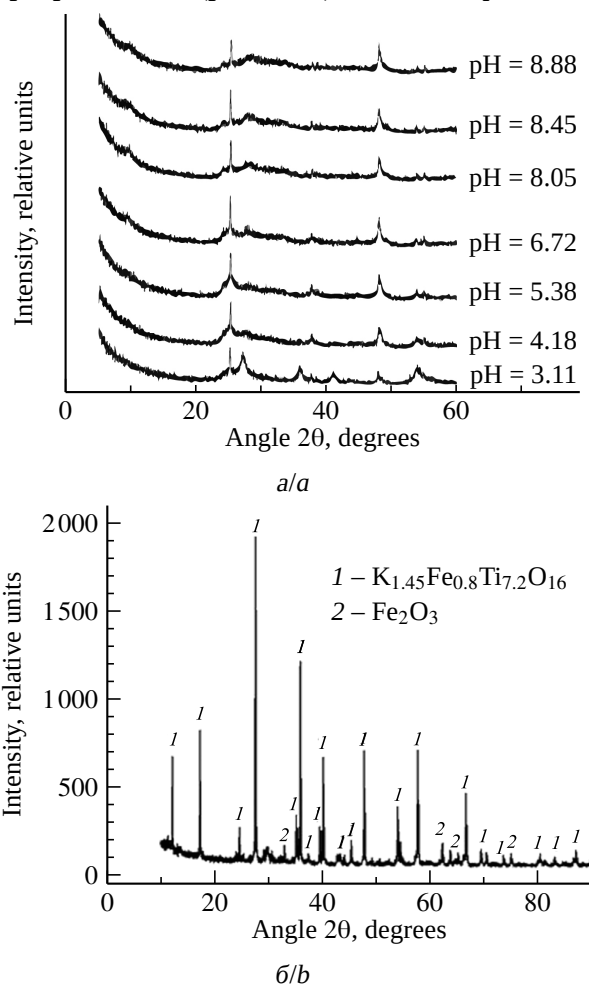


Рис. 2. Дифрактограммы порошков ППТК, ПТК (а) и придерита (б)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PPPT, PPT (a) and priderite (b) powders

анализ голландита показал чистый гидрид с незначительными примесями оксида железа (рис. 2, б).

Частотные зависимости комплексного импеданса компактированных образцов измеряли с помощью прецизионного импедансметра-потенциостата Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG., Германия) при шаговом изменении частоты в диапазоне частот от 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой возмущающего сигнала, изменяющейся дискретно от 50 мВ до 20 В и отсутствии поляризующего напряжения или при изменении поляризующего напряжения дискретно от 0 до 20 В и при постоянной амплитуде возмущающего сигнала равной 50 мВ. Измерения импеданса образцов композитов осуществляли по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными из серебряного контактола (К-13, производства «Гириконд», Россия). По измеренным значениям Z' и Z'' строили годографы импеданса в координатах Коула-Коула или частотные зависимости отдельных компонентов импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании протонированной формы ПТК, полученной после обработки базового ПТК водным раствором серной кислоты при pH = 3.11 методом импедансной спектроскопии с изменяющейся амплитудой измерительного сигнала (от 50 мВ до 20 В) или дополнительной поляризацией (от 100 мВ до 20 В), был обнаружен ряд нелинейных эффектов, выражающихся в появлении дополнительных релаксационных процессов на годографах импеданса в области низких частот (рис. 3) и в появлении низкочастотных дуг с эффектом уменьшения активного сопротивления при ультранизких частотах (см. рис. 1).

При изменении величины возмущающего сигнала (АС) наблюдалось постепенное уменьшение радиусов дуг годографов, что, по-видимому, связано со снижением сопротивления объёма зёрен или со снижени-

ем сопротивления межзёрных границ и, соответственно, с увеличением проводимости (см. рис. 1, а, б).

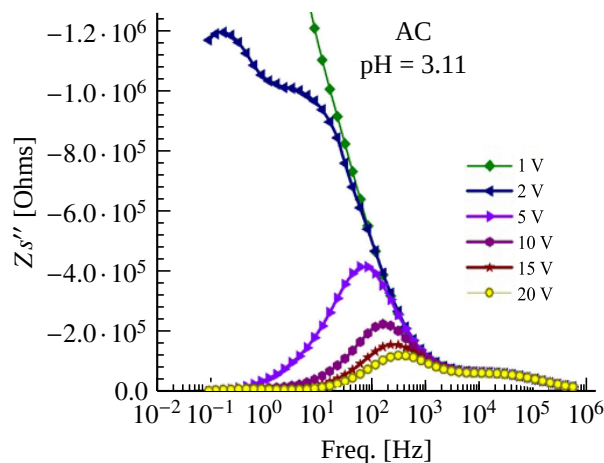


Рис. 3. Частотные зависимости мнимой составляющей импеданса Z'' ППТК с pH = 3.11 при амплитудах возмущающего сигнала от 1 до 20 В (цвет онлайн)

Fig. 3. Frequency dependences of the imaginary component of the impedance Z'' of PPPT with pH = 3.11 at the amplitudes of the perturbation signal from 1 to 20 V (color online)

На частотных зависимостях мнимой составляющей импеданса Z'' ППТК (pH = 3.11) (см. рис. 3), начиная с 2 В, наблюдаются пики резонансных колебаний. На спектре при 2 В наблюдаются два резонансных пика на низкой частоте 0.5 Гц и на средней 5 Гц. При увеличении возмущающего сигнала средний пик смещается в область более высоких частот с уменьшением интенсивности резонансного пика. В первом приближении можно предположить, что первый пик относится к более тяжёлому носителю заряда, к ионам калия, а второй, более высокочастотный пик, относится к ионам водорода или к гидроксильным группам.

Частотные зависимости реальной составляющей импеданса (рис. 4) показывают, что до определённого значения возмущающей амплитуды величина Z' при уменьшении частоты экспоненциально увеличивается (рис. 4, а), а при достижении порогового значения $f = 1$ кГц увеличивается с выходом на плато (рис. 4, б). Такое поведение

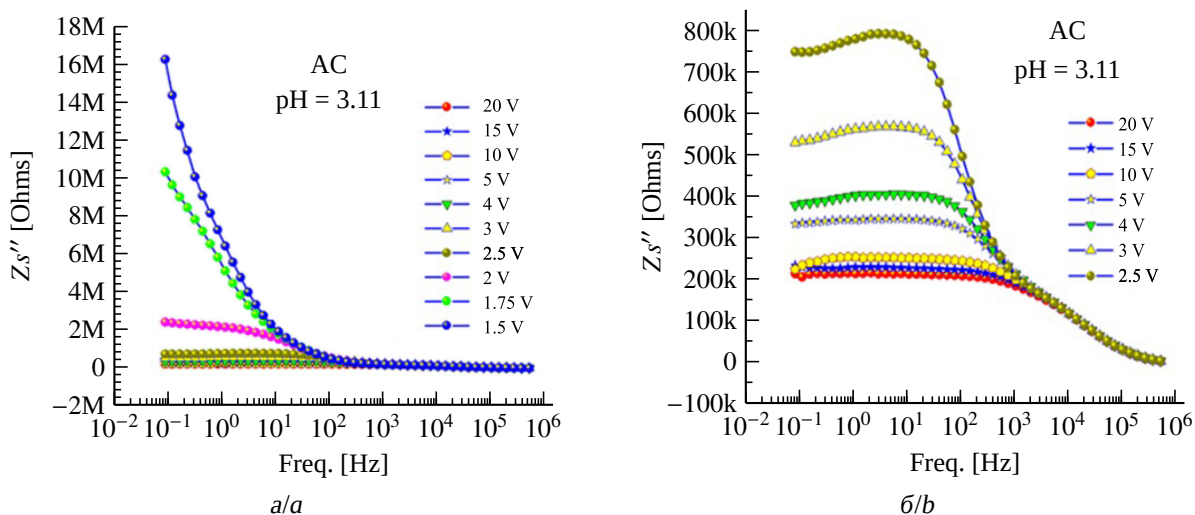


Рис. 4. Частотные зависимости активного сопротивления ППТК (pH = 3.11) (действительной части импеданса), полученные с изменяющимся значением измерительной амплитуды и представленные с использованием различной шкалы на оси Z' (цвет онлайн)

Fig. 4. Frequency dependences of the active resistance of PPPT (pH = 3.11) (real part of the impedance), obtained with a changing value of the measuring amplitude and presented using a different scale on the Z' axis (color online)

коррелирует с поведением активного сопротивления на годографах (см. рис. 1, б).

Годографы импеданса для аналогичных образцов ППТК (pH = 3.11) при постоянной поляризации (DC) ведут себя подобным образом, но с некоторыми особенностями.

Отличие заключается в том, что на кривых зависимости Z' и Z'' появляются загибы низкочастотных ветвей годографов в «псевдоиндуктивную» область (рис. 5, а). По-видимому, постоянноточковая поляризация приводит к возникновению фарадеевского

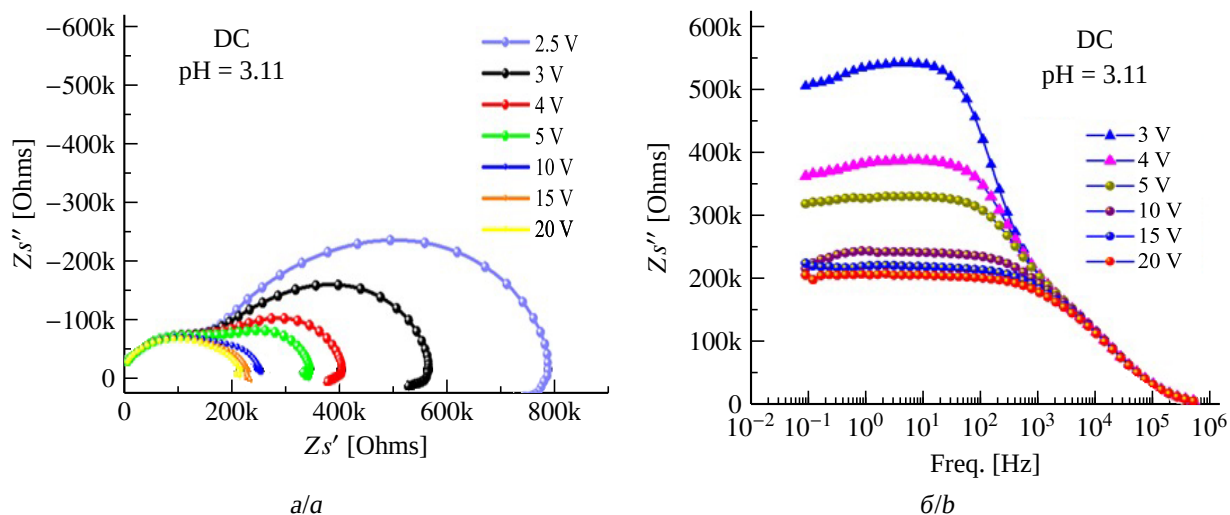


Рис. 5. Годографы импеданса ППТК состава с pH = 3.11 (а) и частотная зависимость Z' (б) при изменяющихся значениях поляризации DC (цвет онлайн)

Fig. 5. Hodographs of the impedance of the PPPT composition with pH = 3.11 (a) and the frequency dependence of Z' (b) at varying DC polarization values (color online)

процесса и к частичному зарядению исследуемой ячейки. Можно предположить, что появление в эквивалентной цепи элемента с ЭДС будет приводить к появлению «псевдоиндуктивного» элемента, который способствует «загибанию» низкочастотных ветвей годографов в индуктивную область (рис. 5, б).

Исследование методом NLEIS поли-титаната калия с начальным составом $\text{TiO}_2 : \text{KOH} : \text{KNO}_3$ с массовым соотношением 30 : 50 : 20 с $\text{pH} = 11.55$, который также является аморфным материалом (рис. 6), позволяет получить серию годографов, которые представлены на рис. 7.

При возмущающих амплитудах до 2 В (рис. 7, а) наблюдаются годографы, близкие к ёмкостному импедансу. При увеличении значений амплитуд до 6 В (рис. 7, б) появляются дуги, которые соответствуют резонансным процессам. При изменении масштаба (рис. 7, в, г) хорошо видны резонансные петли, которые смещаются по частоте. Зная резонансную частоту и напряжение воздействующего поля и предполагая, что подвижный ион является или протоном или ионом калия, можно будет оценить энергетические характеристики.

Смещение резонансов может быть связано с носителем заряда, находящимся в связанном состоянии с соседними ионами. При увеличении возмущающего сигнала на носитель заряда действует большая сила, которая компенсирует энергии связи подвижного носителя заряда с окружением, вследствие этого значение частоты резонанса уменьшается и сдвигается в область низких частот, что фиксируется на рис. 8.

Первые гипотезы, позволяющие объяснить наблюдающиеся эффекты, были связаны с поведением адсорбционной и кристаллизационной воды в ПТК, не прошедшем тепловую обработку при высоких температурах. Поэтому были проведены аналогичные исследования на керамических материалах, получаемых на основе ПТК, но с высокотемпературным отжигом, в которых адсорбционная и кристаллизационная вода была удалена. Одним из таких материалов был голландит со структурой придерита. Годографы импеданса голландита со структурой придерита (рис. 9) представляют собой две дуги, причём для неотожжённого (рис. 9, а), низкочастотные дуги, которые относятся к межзёрённому импедансу, резко выражены в отличие от годографов отож-

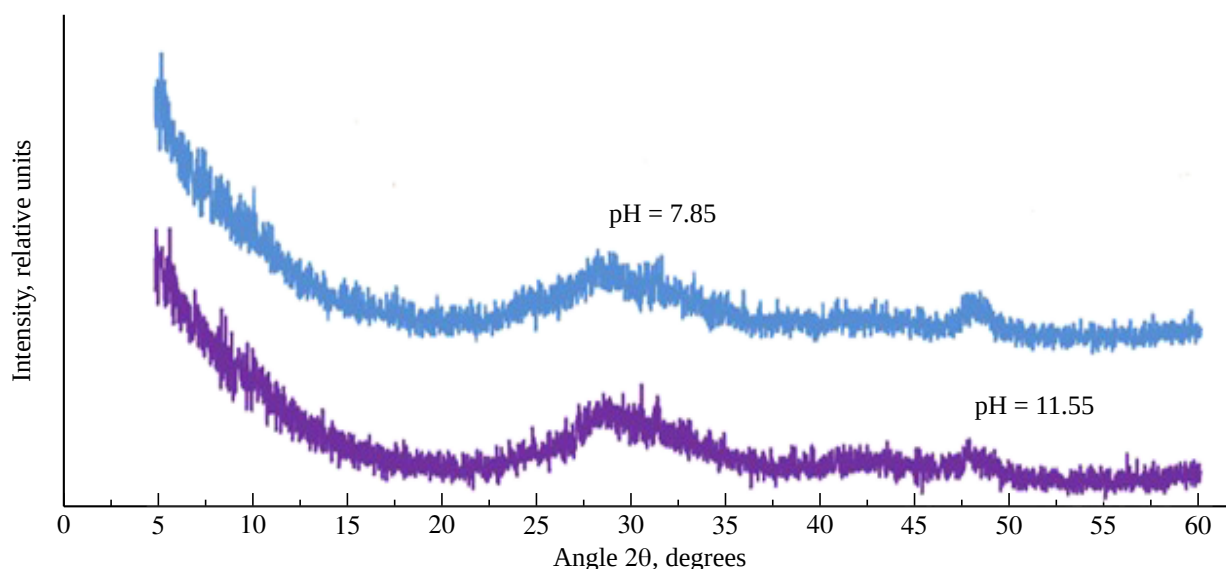


Рис. 6. Дифрактограммы ПТК состава 30 : 50 : 20 с $\text{pH} = 11.55$ и 7.85

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of PPT with the composition of 30 : 50 : 20 with $\text{pH} = 11.55$ and 7.85

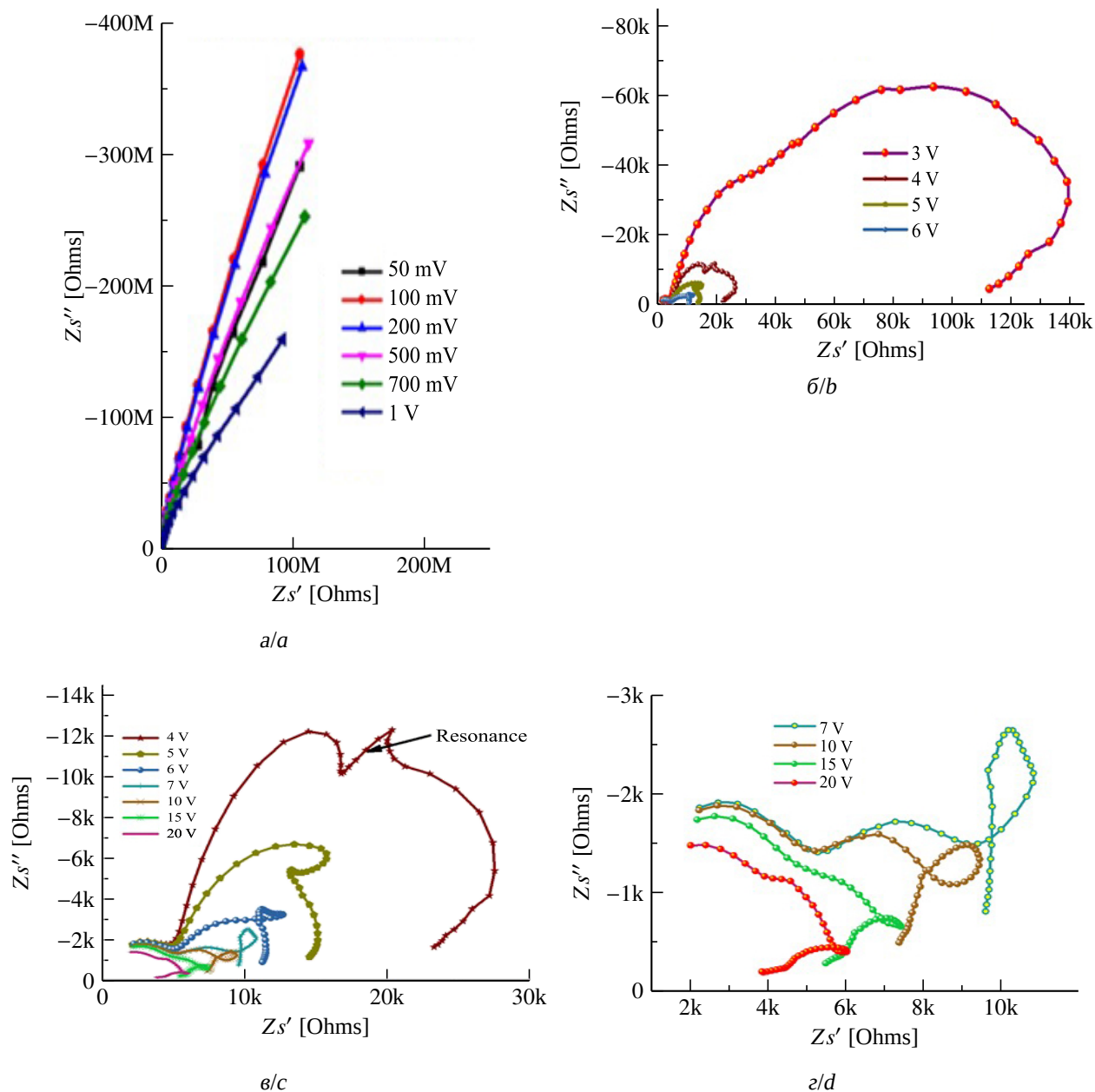


Рис. 7. Годографы импеданса ПТК состава 30 : 50 : 20 с pH = 11.5 и изменяющейся измерительной амплитудой АС. Графики представлены в разных масштабах (цвет онлайн)

Fig. 7. PPT impedance hodographs with the composition of 30:50:20 with pH = 11.5 and varying measuring amplitude of AC. The graphs are presented at different scales (color online)

жённных образцов (рис. 9, б). Годографы импеданса отождённых образцов представляются в виде начальных участков дуг, исходящих из начала координат (рис. 9, б, вкладка).

По результатам проведённых первоначальных исследований нелинейные эффек-

ты обнаружены в материалах, полученных на основе ПТК, как содержащих адсорбционную и кристаллизационную воду и являющимися твёрдыми электролитами, так и в материалах, прошедших высокотемпературную обработку, в которых вода отсутствует.

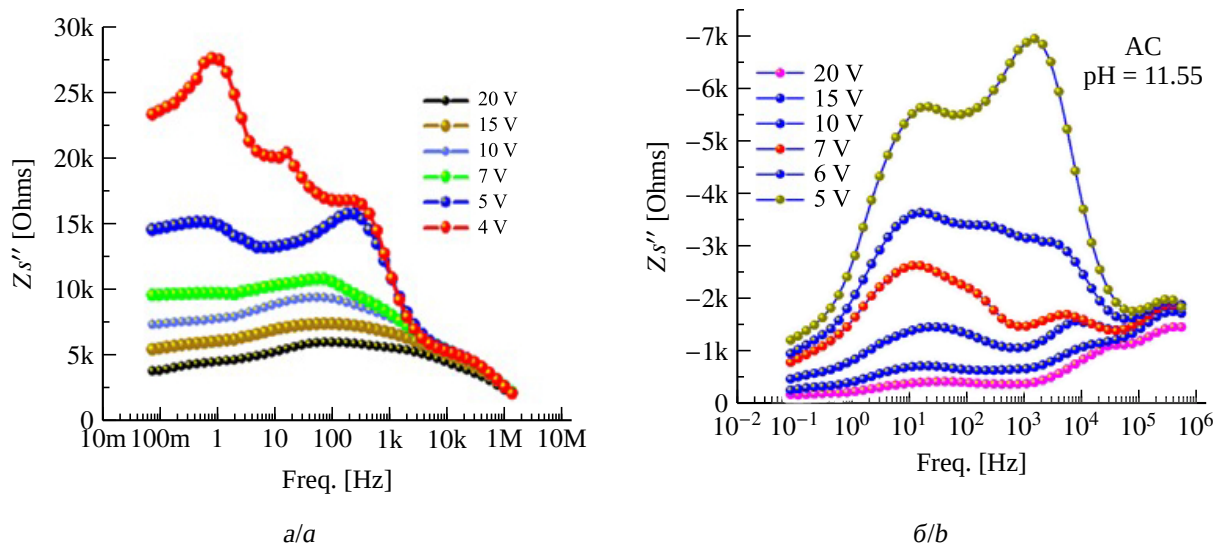


Рис. 8. Частотные зависимости реального (а) и мнимого (б) сопротивления составляющих импеданса ППТК состава 30 : 50 : 20 с pH = 11.55 и изменяющимся значением измерительной амплитуды (цвет онлайн)

Fig. 8. Frequency dependencies of the real (a) and the imaginary (b) resistance of PPPT impedance components with the composition of 30 : 50 : 20 and pH = 11.55 and the varying values of the measuring amplitude (color online)

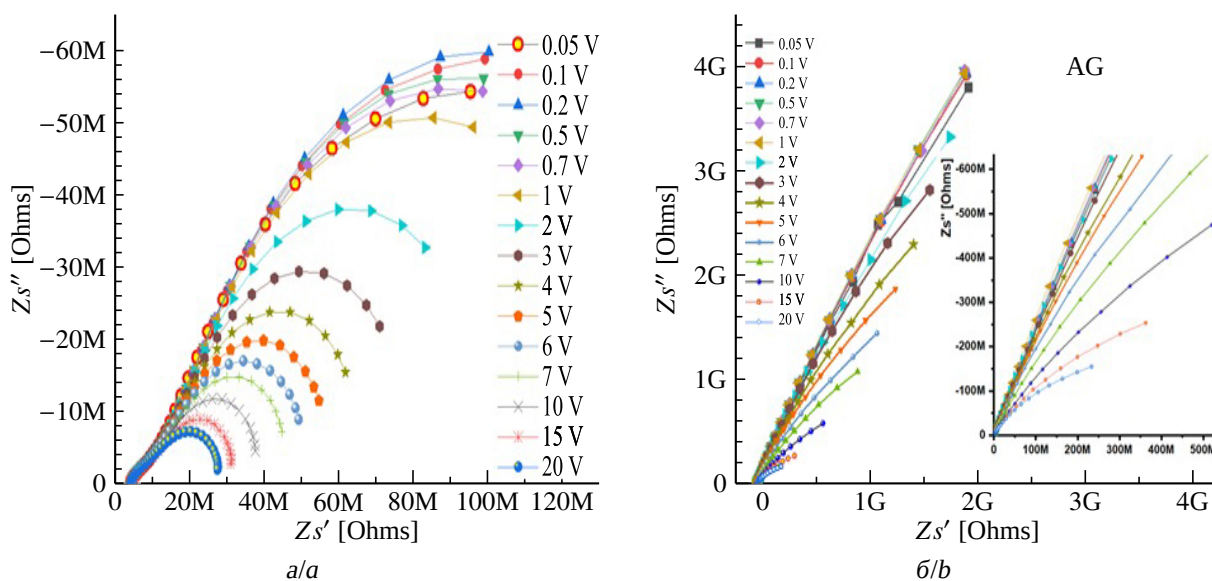


Рис. 9. Нодографы импеданса голландита Fe структурой придерита: а – неотожжённого, б – с последующим отжигом при температуре 1050°C (цвет онлайн)

Fig. 9. Hodographs of the impedance of hollandite Fe by the priderite structure: (a) unannealed and (b) with subsequent annealing at the temperature of 1050°C (color online)

Следует отметить, что композиционные материалы на основе ПТК, прошедшие термическую обработку, являются полупроводниками и в них транспорт может быть связан с барьерными эффектами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследований нелинейных эффектов, присущих композиционным материа-

лам, создаваемым на основе полтитанатов калия [10]. Получены первоначальные экспериментальные результаты по исследованию методом NLEIS титанатов ППТК с рН = 3.11 исходного состава 30:40:30, ПТК исходного состава 30:50:20 с рН = 11.55 и модифицированного голландита в виде предрита. Установлено, что нелинейность связана с поведением активной составляющей импеданса, которая, начиная с определённого момента, или изменяет скорость своего нарастания или перестаёт увеличиваться, а в некоторых случаях начинает

убывать. Такое поведение может быть связано как с фарадеевскими процессами, так и с барьерными эффектами, и требует дальнейших исследований.

NLEIS – сравнительно новое направление как в электрохимии, так и в химии твёрдого тела. Количество публикаций, связанных с нелинейной импедансной спектроскопией, продолжает увеличиваться. Авторы настоящей статьи намерены продолжить исследования полтитанатов калия в этом новом перспективном направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilson J. R., Schwartz D. T., Adler S. B. Nonlinear electrochemical impedance spectroscopy for solid oxide fuel cell cathode materials // *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 51, № 8–9. P. 1389–1402. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.109>
2. Zabara M. A., Uzundal C. B., Ulgut B. Linear and nonlinear electrochemical impedance spectroscopy studies of Li/SOCl₂ batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166, № 6. Article number A811. <https://doi.org/10.1149/2.1231904jes>
3. Fasmin F., Srinivasan R. Nonlinear electrochemical impedance spectroscopy // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164, № 7. Article number H443. <https://doi.org/10.1149/2.0391707jes>
4. Barczycki R. J., Murawski L. Nonlinear impedance in oxide glasses containing single and mixed alkali ions // *Solid State Ionics*. 2012. Vol. 225. P. 359–362. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.049>
5. Wójcik N. A., Kupracz P., Barczycki R. J. Nonlinear electrical properties of glass-ceramics nanocomposites containing ferroelectric nanocrystallites of Bi₂VO_{5.5} // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 317. P. 7–14.
6. Abraham F., Debrouille-Gresse M. F., Mairesse G., Nowogrocki G. Phase transitions and ionic conductivity in Bi₄V₂O₁₁ an oxide with a layered structure // *Solid State Ionics*. 1988. Vol. 28. P. 529–532.
7. Abraham F., Boivin J. C., Mairesse G., Nowogrocki G. The BIMEVOX series: A new family of high performances oxide ion conductors // *Solid State Ionics*. 1990. Vol. 40. P. 934–937. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80096-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80096-1)
8. Varma K. B. R., Subbanna G. N., Guru T. N., Rao C. N. R. Synthesis and characterization of layered bismuth vanadates // *Journal of Materials Research*. 1990. Vol. 5, № 11. P. 2718–2722. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2718>
9. Prasad K. V. R., Varma K. B. R. High-temperature X-ray structural, thermal and dielectric characteristics of ferroelectric Bi₂VO_{5.5} // *Journal of Materials Science*. 1995. Vol. 30. P. 6345–6349. <https://doi.org/10.1007/BF00369686>
10. Макарова А. Д., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Максимова Л. А., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М. Нелинейные эффекты в ячейке с твёрдым электролитом на основе протонированного полтитаната калия // *Электрохимическая энергетика*. 2022. Т. 22, № 1. С. 35–42. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-35-42>
11. Ewing F. J. The crystal structure of lepidocrocite // *J. Chem. Phys.* 1935. Vol. 3, № 7. P. 420–424. <https://doi.org/10.1063/1.1749692>
12. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratio // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065
13. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Escalante-Garcia J. I., Yurkov G. Yu., Goffman V. G. Modified amorphous layered titanates as precursor materials to produce heterostructured nanopowders and ceramic nanocomposites. // *J. Alloy. Compd.* 2014. Vol. 586. P. S494–S497
14. Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Максимова Л. А., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М. Твёрдый протон – проводящий керамический электролит для накопителей энергии // *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 4. С. 197–205. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

REFERENCES

1. Wilson J. R., Schwartz D. T., Adler S. B. Non-linear electrochemical impedance spectroscopy for solid oxide fuel cell cathode materials. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, no. 8–9, pp. 1389–1402. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.109>
2. Zabara M. A., Uzundal C. B., Ulgut B. Linear and nonlinear electrochemical impedance spectroscopy studies of Li/SOCl₂ batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 6, article no. A811. <https://doi.org/10.1149/2.1231904jes>
3. Fasmin F., Srinivasan R. Nonlinear electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 7, article no. H443. <https://doi.org/10.1149/2.0391707jes>
4. Barczycki R. J., Murawski L. Nonlinear impedance in oxide glasses containing single and mixed alkali ions. *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, pp. 359–362. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.049>
5. Wójcik N. A., Kupracz P., Barczycki R. J. Nonlinear electrical properties of glass-ceramics nanocomposites containing ferroelectric nanocrystallites of Bi₂VO_{5.5}. *Solid State Ionics*, 2018, vol. 317, pp. 7–14.
6. Abraham F., Debreuille-Gresse M. F., Mairesse G., Nowogrocki G. Phase transitions and ionic conductivity in Bi₄V₂O₁₁ an oxide with a layered structure. *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28, pp. 529–532.
7. Abraham F., Boivin J. C., Mairesse G., Nowogrocki G. The BIMEVOX series: A new family of high performances oxide ion conductors. *Solid State Ionics*, 1990, vol. 40, pp. 934–937. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80096-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80096-1)
8. Varma K. B. R., Subbanna G. N., Guru T. N., Rao C. N. R. Synthesis and characterization of layered bismuth vanadates. *Journal of Materials Research*, 1990, vol. 5, no. 11, pp. 2718–2722. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2718>
9. Prasad K. V. R., Varma K. B. R. High-temperature X-ray structural, thermal and dielectric characteristics of ferroelectric Bi₂VO_{5.5}. *Journal of Materials Science*, 1995, vol. 30, pp. 6345–6349. <https://doi.org/10.1007/BF00369686>
10. Makarova A. D., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Maksimova L. A., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M. Nonlinear effects in a cell with a solid electrolyte based on protonated potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 35–42 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-35-42>
11. Ewing F. J. The crystal structure of lepidocrocite. *J. Chem. Phys.*, 1935, vol. 3, no. 7, pp. 420–424. <https://doi.org/10.1063/1.1749692>
12. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratio. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065.
13. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Escalante-Garcia J. I., Yurkov G. Yu., Goffman V. G. Modified amorphous layered titanates as precursor materials to produce heterostructured nanopowders and ceramic nanocomposites. *J. Alloy. Compd.*, 2014, vol. 586, pp. 494–S497.
14. Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M. Solid proton-conducting ceramic electrolyte for energy storage units. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

Поступила в редакцию 18.08.2023; одобрена после рецензирования 04.09.2023; принята к публикации 15.09.2023
The article was submitted 18.08.2023; approved after reviewing 04.09.2023; accepted for publication 15.09.2023

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 145–157

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 145–157

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-145-157>, EDN: SZDCUP

Научная статья

УДК 544.6.076.32

РАЗРАБОТКА МАКЕТА ГИБРИДНОЙ ПРОТОЧНОЙ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОНОВ И АНТРАХИНОНОВ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

И. А. Казаринов^{1✉}, Д. Е. Воронков¹, Ю. А. Киселева¹, В. В. Олискевич²,
А. Ю. Абрамов², П. Г. Никоноров²

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

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

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

Воронков Данила Евгеньевич, магистрант кафедры физической химии Института химии, voronkoff.matrixx@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1877-0260>

Киселева Юлия Андреевна, студент Института химии, jliakiseleva2604@gmail.com

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

Абрамов Александр Юрьевич, кандидат физико-математических наук, начальник отдела, AbramovAY85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5783-3543>

Никоноров Петр Геннадьевич, кандидат химических наук, начальник лаборатории химической физики, nikonorovpg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3707-0136>

Аннотация. Практический интерес к проточным редокс-батареям возник в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием альтернативной энергетики (солнечной, ветровой) и регулированием пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях. Оказалось, что крупномасштабные накопители энергии для компенсации колебаний выработки энергии солнцем и ветром, для снижения пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях и систем обеспечения электроэнергией крупных домохозяйств выгоднее реализовывать на проточных редокс-батареях. Во-первых, они очень легко масштабируются, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях, более дешевая.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии проведено изучение электрохимического поведения некоторых перспективных органических систем на основе хинона, антрахинона и их аналогов в щелочных растворах. Разработаны макеты проточных батарей на основе гибридной редокс-системы (антрахинонсульфокислоты натриевая соль/ферроцианид калия и гидрохинонсульфокислоты натриевая соль/ферроцианид калия). Рабочее напряжение таких батарей составляло около 0.75 и 0.85 В соответственно.

Ключевые слова: проточные редокс-батареи, органические редокс-системы, хиноны, антрахиноны, макет проточной редокс-батареи

Для цитирования: Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Киселева Ю. А., Олискевич В. В., Абрамов А. Ю., Никоноров П. Г. Разработка макета гибридной проточной батареи на основе производных хинонов и антрахинонов в щелочных растворах // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 145–157. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-145-157>, EDN: SZDCUP

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

Article

Development of a hybrid flow battery layout based on the derivatives of quinones and anthraquinones in alkaline solutions

**I. A. Kazarinov¹✉, D. E. Voronkov¹, Yu. A. Kiseleva¹, V. V. Olishevich²,
A. Yu. Abramov², P. G. Nikonorov²**

¹*Saratov State University*

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²*Research Institute of Organic, Inorganic Chemistry Technologies and Biotechnology
239 B. Sadovaya St., Saratov 410005, Russia*

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

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

Yuliya A. Kiseleva, jliakiseleva2604@gmail.com

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

Aleksandr Yu. Abramov, AbramovAY85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5783-3543>

Peter G. Nikonorov, nikonorovpg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3707-0136>

Abstract. Practical interest in redox flow batteries (RFB) has arisen in recent decades due to the intensive development of alternative energy (such as solar and wind) and the regulation of peak loads in industrial electrical networks. It turns out that large-scale energy storage devices to compensate for fluctuations in solar and wind energy generation and to reduce peak loads in industrial electrical networks and power supply systems for large households are more profitable when redox flow batteries are used. Firstly, they are very easily scalable, and secondly, the energy stored in such batteries is cheaper.

In this work, the electrochemical behavior of some promising organic systems based on quinone, anthraquinone and their analogs in alkaline solutions was studied using cyclic voltammetry. The layouts of the flow batteries based on a hybrid redox system (anthraquinone sulfonic acid sodium salt/potassium ferrocyanide and hydroquinone sulfonic acid sodium salt/potassium ferrocyanide) were developed. The operating voltage of such RFBs was about 0.75 and 0.85 V, respectively.

Keywords: redox flow batteries, organic redox systems, quinones, anthraquinones, redox flow battery layout

For citation: Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Kiseleva Yu. A., Olishevich V. V., Abramov A. Yu., Nikonorov P. G. Development of a hybrid flow battery layout based on the derivatives of quinones and anthraquinones in alkaline solutions. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 145–157 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-145-157>, EDN: SZDCUP

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

ВВЕДЕНИЕ

Рост производства электроэнергии за счет солнечной и ветровой энергии составляет в среднем 6.3% в год [1]. Между тем, в период с 2008 по 2015 г. стоимость ветроэнергетики снизилась на 41%, стоимость солнечных фотоэлектрических (PV) элементов на крышах – на 54%, а стоимость фотоэлектрических панелей для коммунальных предприятий – на 64% [2].

В связи с растущим вкладом возобновляемых источников энергии и распределенной выработки электроэнергии в элект-

рические сети срочно требуются передовые технологии накопления электроэнергии для преодоления временных отклонений в производстве и потреблении энергии. Для хранения электроэнергии доступно несколько устройств накопления энергии, таких как вторичные батареи (например, свинцово-кислотные, литий-ионные и проточные батареи), маховики и электрохимические суперконденсаторы [3–5]. Проточные редокс-батареи (RFB) – это специальные электрохимические системы, которые могут многократно преобразовывать и накапливать

до нескольких мегаватт-часов (МВт·ч) электрической энергии в химическую энергию и при необходимости преобразовывать химическую энергию обратно в электрическую энергию [6, 7]. К преимуществам RFB можно отнести высокую энергоэффективность, короткое время отклика, низкий саморазряд, длительный срок службы и, что наиболее важно, независимую регулируемую мощность и емкость накопителя, которые позволяют независимо увеличивать эти параметры накопителей по мере необходимости.

Благодаря технологическим достоинствам высокой входной и выходной мощности, разделению энергии и мощности, масштабируемости и функциям безопасности RFB хорошо подходят для интеграции возобновляемых источников энергии в промышленные электросети [4, 5].

Современные RFB были изобретены в 1970-х гг. Лоуренсом Таллером из Национального управления по аэронавтике и исследованию космического пространства (НАСА). Среди множества систем RFB ванадиевые (VRFB) представляют собой современные RFB, получившие коммерческое применение [8]. Однако VRFB имеют ряд технологических и экономических проблем. К ним относятся высокая стоимость компонентов, использование коррозионных электролитов, побочные реакции выделения водорода в сильноокислой среде.

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

важными характеристиками для новых водных органических электролитов [9].

Поэтому целью данной работы является изучение электрохимических свойств хинонов, антрахинонов и их производных в щелочных средах для последующего использования в качестве редокс-систем проточных батарей, а также разработка макета проточной батареи на основе исследуемых органических редокс-систем.

1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования являлись следующие органические вещества: гидрохинон ($C_6H_4(OH)_2$), натриевая соль гидроксихинонсульфоновой кислоты, антрахинон, натриевая соль антрахинон-2-сульфоновой кислоты. Все исследуемые вещества были квалификации «ч.д.а.».

При проведении экспериментов использовались различные концентрации органических веществ, которые готовились растворением навесок веществ в растворе щелочи. Электрохимические измерения проводились в стеклянной трехэлектродной ячейке в инертной атмосфере аргона (марки А) при постоянном перемешивании электролита.

В качестве рабочих электродов использовались гладкие графитовые электроды, изготовленные из графита марки ГМЗ ТУ 48-20-90-82 (ООО «Графит Сервис», Россия). Площадь электродов составляла 2 см^2 . Непосредственно перед экспериментом проводилась обработка поверхности электродов, которая выражалась в зачистке их наждачной бумагой разной зернистости, промывании раствором горячей серной кислоты (1:1) и дистиллированной водой. Целью такой обработки являлось удаление с поверхности загрязнений, оставшихся там после предыдущего эксперимента.

В качестве электрода сравнения использовался оксидно-ртутный электрод сравнения в 1 М растворе калиевой или натриевой щелочи, потенциал которого составлял +0.088 В относительно нормального водородного электрода. Электрод сравнения

соединялся с ячейкой через последовательно собранные агар-агаровый мостик, сифон с краном и капилляр Луггина.

Отсек вспомогательного электрода отделялся от рабочего отсека фильтром Шотта. Вспомогательный электрод представляет собой платиновую проволоку в виде спирали.

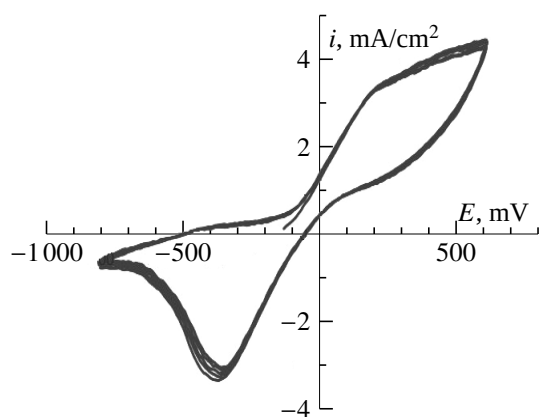
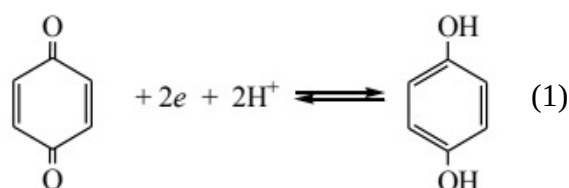
2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Электрохимическое поведение хинонов в щелочных растворах

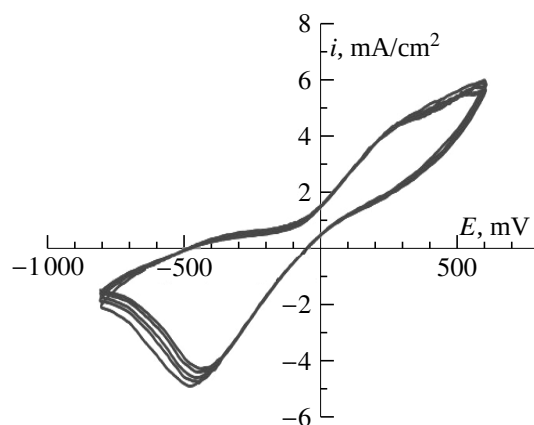
На рис. 1, а представлены циклические вольтамперограммы, полученные на графитовом электроде в 1 М растворе NaOH, содержащем 0.2 М гидрохинона при скорости развертки потенциала $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ на 1-м – 5-м циклах. Как видно, в области потенци-

алов от -500 до 600 мВ наблюдается рост анодного тока, связанный с окислением гидрохинона. Отсутствие максимума анодного тока на анодной ветви вольтамперограммы связано с наложением на процесс окисления гидрохинона при высоких значениях потенциала тока кислородной реакции (выделения кислорода).

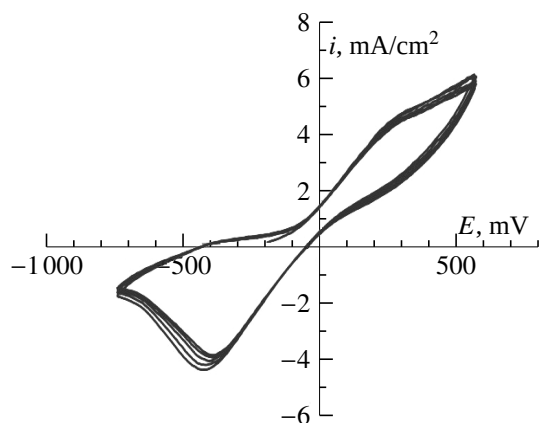
На обратном ходе вольтамперограммы в области потенциалов -50 – 700 мВ наблюдается четкий катодный пик тока, связанный с восстановлением хинона по реакции



a/a



б/б



в/в

Рис. 1. Циклические вольтамперограммы процессов, протекающих в 0.2 М растворе гидрохинона в 1 М NaOH на графитовом электроде при скорости развертки потенциала, $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$: а – 5, б – 10, в – 15 на 1-м – 5-м циклах

Fig. 1. Cyclic voltammograms of the processes taking place in 0.2 M solution of hydroquinone in 1 M NaOH on the graphite electrode at the potential sweep rate of: a – $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, b – $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, c – $15 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ for 1st – 5th cycles

С увеличением скорости развертки потенциала до 10 и 15 мВ·с⁻¹ вольтамперограммы сохраняют вид (рис. 1, б, в), наблюдается увеличение скорости электрохимических реакций. Следует также отметить, что в указанных условиях наблюдается высокая электрохимическая обратимость редокс-системы на основе гидрохинона в 1 М растворе NaOH.

Таким образом, раствор гидрохинона в щелочном электролите может быть использован в качестве редокс-системы в макете проточной батареи.

2.2. Электрохимическое поведение натриевой соли антрахинонсульфокислоты в щелочных растворах

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы графитового электрода в 1 М растворе NaOH в присутствии 0.005 М натриевой соли антрахинонсульфокислоты при различных скоростях развертки потенциала. На вольтамперограммах графитового электрода наблюдается пара хорошо выраженных пиков.

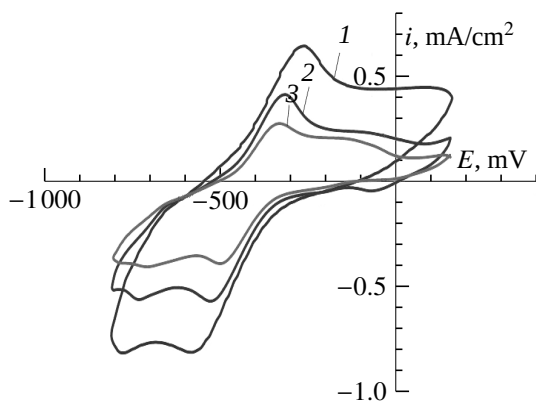
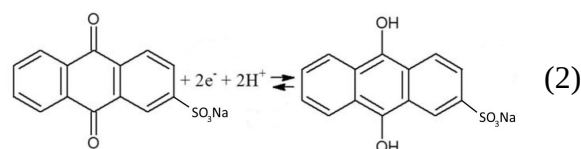


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы 0.005 М натриевой соли антрахинонсульфокислоты в 1.0 М растворе NaOH на графитовом электроде при различных скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5

Fig. 2. Cyclic voltammograms of 0.005 M sodium salt of anthraquinone sulfonic acid in 1.0 M NaOH solution on the graphite electrode at various potential sweep rates, mV/s: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5

В области потенциалов от -500 до 150 мВ присутствует одна двухэлектронная волна анодного окисления натриевой

соли антрахинонсульфокислоты, на обратном ходе развертки потенциала в области потенциалов от -150 до -800 мВ имеется пик катодного восстановления анодных продуктов, свидетельствующий об обратимом характере процесса в исследуемой системе, протекающего по реакции



Данные пики не пропадают и при малых скоростях развертки потенциала, что указывает на высокую устойчивость образовавшихся частиц.

При увеличении концентрации соли в щелочном растворе до 0.2 М наблюдается увеличение скорости процессов как в анодной, так и в катодной областях (рис. 3). Аналогичные закономерности наблюдаются и в 0.01 М растворе натриевой соли антрахинонсульфокислоты.

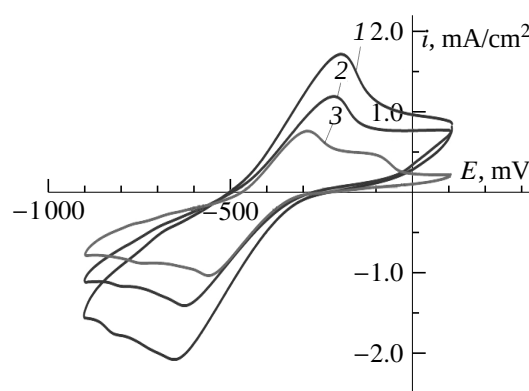


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы 0.02 М натриевой соли антрахинонсульфокислоты в 1.0 М растворе NaOH на графитовом электроде при различных скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5

Fig. 3. Cyclic voltammograms of 0.02 M sodium salt of anthraquinone sulfonic acid in 1.0 M NaOH solution on the graphite electrode at different potential sweep rates, mV/s: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5

Из представленных рисунков видно, что скорость анодных и катодных процессов в исследуемых электрохимических системах зависит и от скорости развертки потенциала. При этом наблюдается и соответ-

ствующее смещение потенциалов максимума токов. Обработка полученных результатов в координатах $i_p-v^{1/2}$ в соответствии с уравнением Рэнделса – Шевчика [10] представлена на рис. 4.

Видно, что наблюдается прямопропорциональная зависимость максимумов анодного и катодного токов от корня квадратного из скорости развертки потенциала. Кривые легко аппроксимируются прямыми линиями, проходящими через начало координат, что свидетельствует о диффузионной природе анодных и катодных процессов в исследуемой электрохимической системе.

На рис. 5 приведены циклические вольт-амперные кривые, снятые на графитовом

электроде в 0.005 (а), 0.01 (б) и 0.02 М (в) растворах натриевой соли антрахинонсульфо-кислоты в 1.0 М растворе NaOH при скорости развертки потенциала 10 мВ/с на 1-м – 5-м циклах.

Анализ представленных рисунков показывает, что с ростом числа циклов редокс-превращений щелочных растворов натриевой соли антрахинонсульфо-кислоты на графитовом электроде наблюдается хорошая воспроизводимость и обратимость анодных и катодных процессов. Аналогичные результаты были получены при изучении электрохимических превращений хинонов, антрахинонов и их производных в растворах серной кислоты [1].

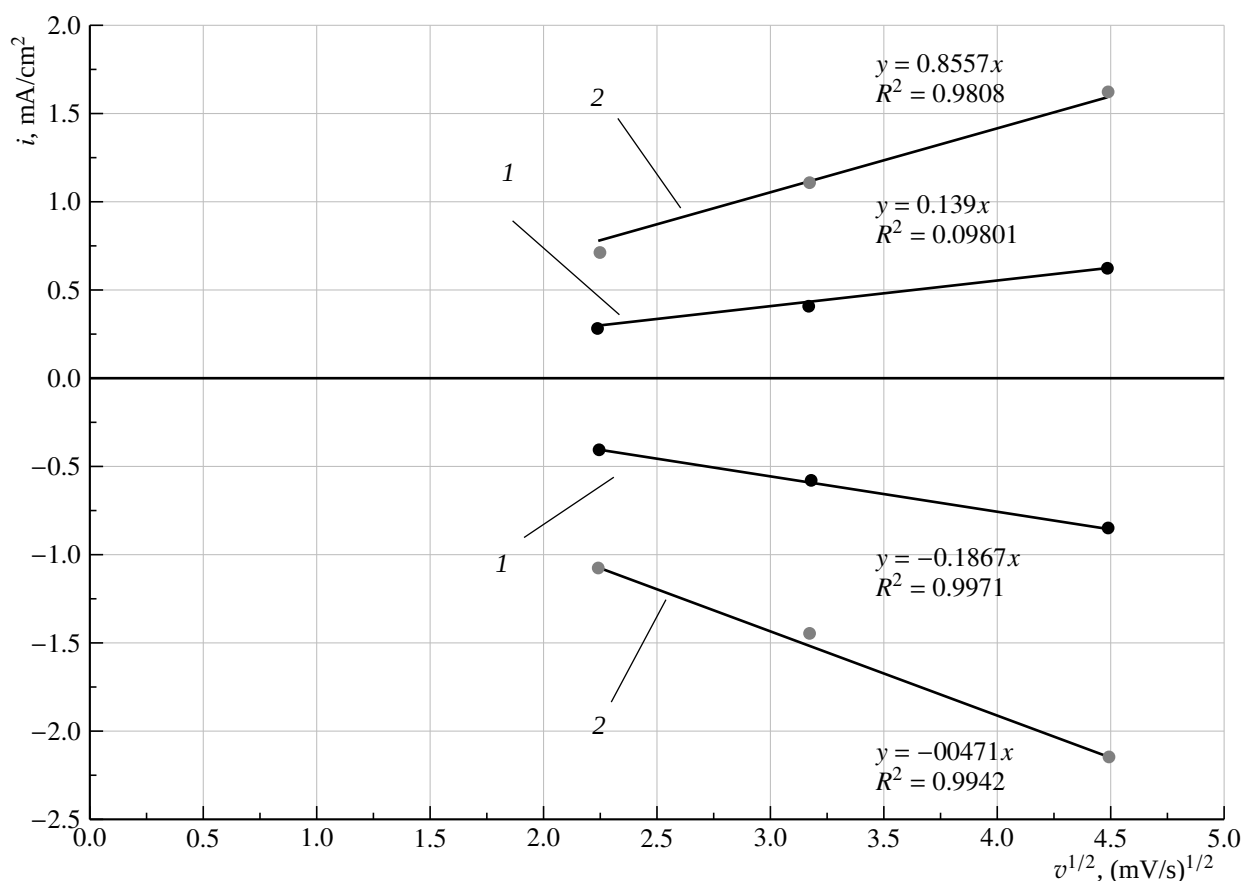


Рис. 4. Зависимость плотности тока максимума анодного окисления и катодного восстановления натриевой соли антрахинонсульфо-кислоты на графитовом электроде в 1.0 М растворе NaOH от корня квадратного из скорости развертки потенциала при различной концентрации соли в электролите, М: 1 – 0.005, 2 – 0.02

Fig. 4. Dependence of the current density of the anodization maximum and cathodic reduction of sodium salt of anthraquinone sulfonic acid on the graphite electrode in 1.0 M NaOH solution on the square root of the potential scan rate at various salt concentrations in the electrolyte, M 1 – 0.005, 2 – 0.02

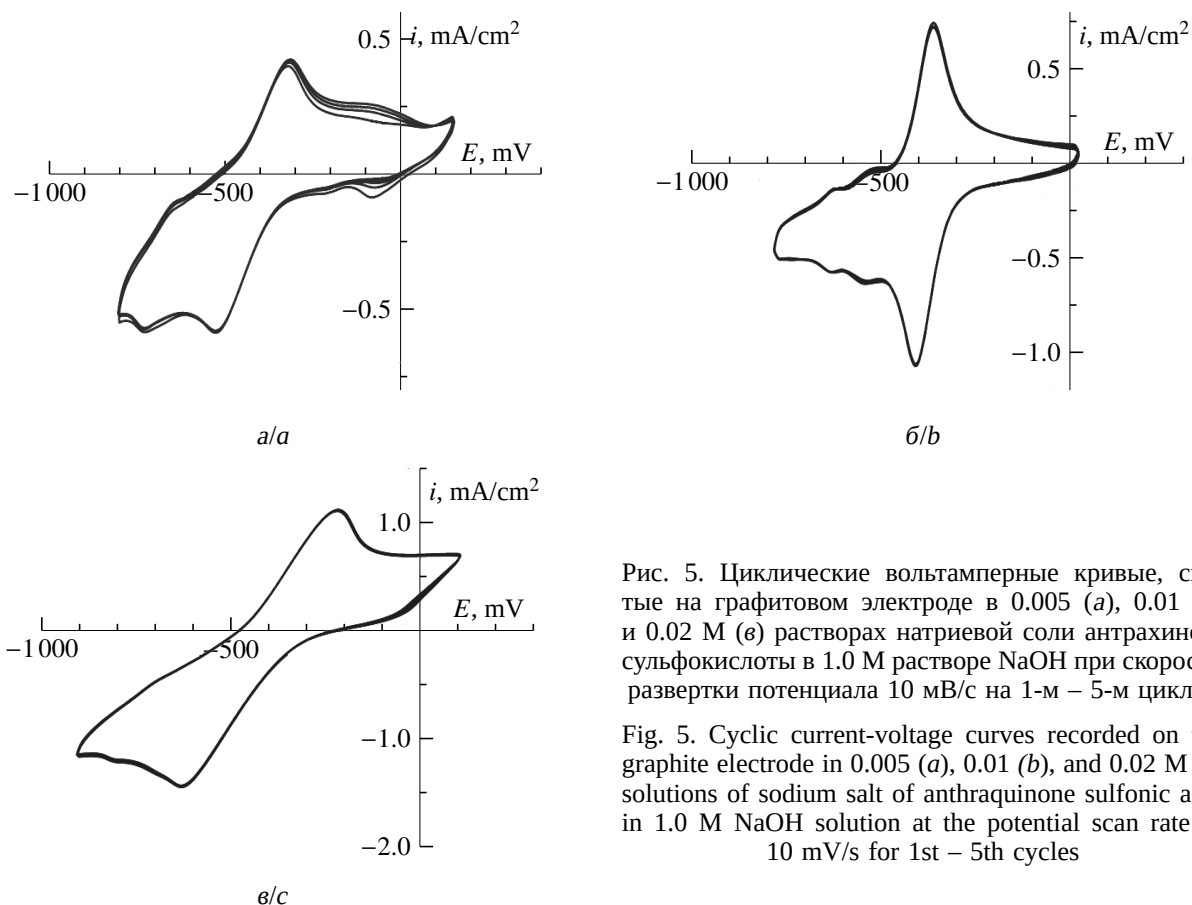


Рис. 5. Циклические вольтамперные кривые, снятые на графитовом электроде в 0.005 (а), 0.01 (б) и 0.02 М (в) растворах натриевой соли антрахинон-сульфокислоты в 1.0 М растворе NaOH при скорости развертки потенциала 10 мВ/с на 1-м – 5-м циклах

Fig. 5. Cyclic current-voltage curves recorded on the graphite electrode in 0.005 (a), 0.01 (b), and 0.02 M (c) solutions of sodium salt of anthraquinone sulfonic acid in 1.0 M NaOH solution at the potential scan rate of 10 mV/s for 1st – 5th cycles

В таблице представлены результаты интегрирования вольтамперных кривых анодных и катодных процессов в исследуемых электрохимических системах при различных концентрациях соли и скоростях развертки потенциала. Анализ полученных данных также подтверждает хорошую кулонов-

скую обратимость в исследуемой редокс-системе. Кроме того, наблюдается увеличение анодной и катодной емкостей при увеличении концентрации натриевой соли антрахинонсульфокислоты в щелочном электролите и с уменьшением скорости развертки потенциала.

Результаты интегрирования вольтамперных кривых анодных и катодных процессов, протекающих на графитовом электроде в 1.0 М растворе NaOH при различных концентрациях соли и скоростях развертки потенциала

Table. Results of integration of current-voltage curves of anodic and cathodic processes which take place on the graphite electrode in 1.0 M NaOH solution at various salt concentrations and potential scan rates

Концентрация соли, М	$v = 5$ мВ/с		$v = 10$ мВ/с		$v = 20$ мВ/с	
	Q_a , мКл/см ²	Q_k , мКл/см ²	Q_a , мКл/см ²	Q_k , мКл/см ²	Q_a , мКл/см ²	Q_k , мКл/см ²
0.005	19±2	22±2	14±1	17±2	12±1	13±1
0.01	21±2	26±2	19±2	21±2	13±1	17±2
0.02	35±3	48±4	30±3	37±4	23±2	27±3

3. РАЗРАБОТКА МАКЕТОВ ГИБРИДНЫХ ПРОТОЧНЫХ БАТАРЕЙ

3.1. Макет гибридной редокс-проточной батареи на основе натриевой соли антрахинонсульфоокислоты

При разработке макета гибридной проточной батареи использовались следующие редокс-системы: в качестве отрицательного электролита – натриевая соль антрахинонсульфоокислоты в 1 М растворе КОН, в качестве положительного электролита – ферроцианид калия $K_4[Fe(CN)_6]$ в 1 М растворе КОН.

Исследования проводились в макете ячейке проточной редокс-батареи, принципиальная схема которой приведена на рис. 6, и включает в себя 2 резервуара с электролитами, 2 насоса, 2 электрода в катодном и анодном пространстве электрохимической ячейки, разделенных катионообменной мембраной. Ячейка была снабжена специальным отверстием для циркуляции через рабочий электролит аргона с целью удаления

из ячейки кислорода и создания анаэробных условий.

В данном макете объем анодного и катодного отсеков составлял 720 мл. В качестве электродов использовали графитовые пластины ($S = 25 \text{ см}^2$). Анодный и катодный отсеки отделялись друг от друга с помощью катионообменной мембраны МК-40.

Первоначально методом циклической вольтамперометрии подтвердили, что раствор натриевой соли антрахинонсульфоокислоты в щелочной среде подвергается обратимому двухэлектронному восстановлению/окислению с четко выраженными анодными и катодными пиками, имеющими небольшое разделение пиков (рис. 7).

На рис. 8 представлена циклическая вольтамперограмма 0.04 М раствора ферроцианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$ в 1 М растворе КОН при скорости развертки потенциала $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. ЭДС одной ячейки такого макета проточной батареи составляла около 0.75 В.

На рис. 9 приведены зарядные и разрядные кривые исследуемого макета редокс-

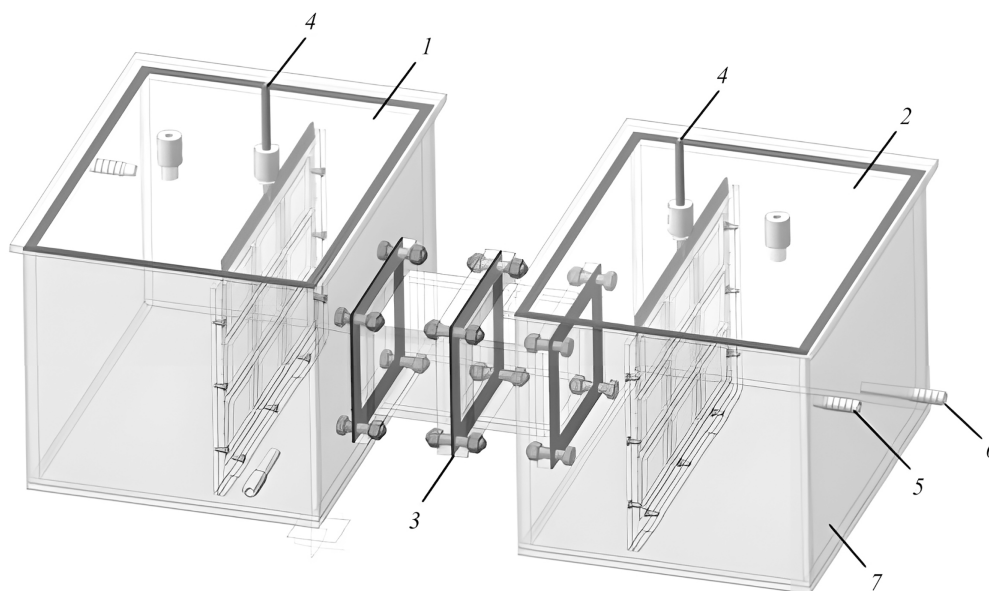


Рис. 6. Схема макета проточного редокс- элемента в разобранном виде: 1 – катодное отделение; 2 – анодное отделение; 3 – ионообменная мембрана; 4 – графитовые электроды; 5 – проход для выхода электролита; 6 – проход для подачи электролита; 7 – корпус макета редокс проточной батареи

Fig. 6. Disassembled layout diagram of the redox flow element: 1 – cathode compartment; 2 – anode compartment; 3 – ion-exchange membrane; 4 – graphite electrodes; 5 – passage for electrolyte flowing out; 6 – passage for electrolyte supply; 7 – case of the redox flow battery layout

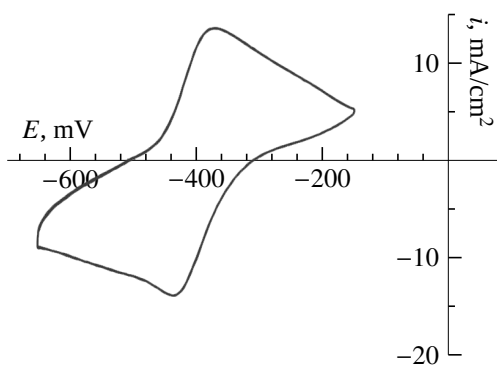


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма 0.02 М раствора натриевой соли антрахинонсульфокислоты в 1 М растворе КОН при скорости развертки потенциала $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

Fig. 7. Cyclic voltammogram of 0.02 M anthraquinone sulfonic acid sodium salt solution in 1 M KOH solution at the potential scan rate of $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

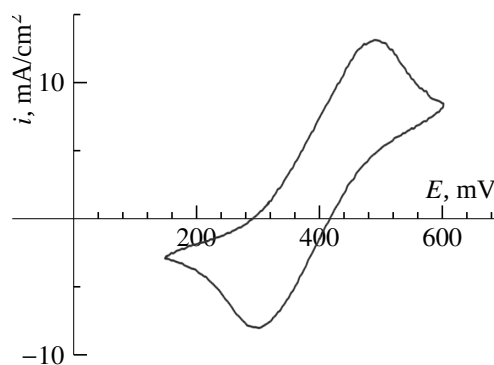


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы 0.04 М раствора ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 1 М растворе КОН при скорости развертки потенциала $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

Fig. 8. Cyclic voltammograms 0.04 M solution of potassium ferrocyanide $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 1 M KOH solution at the potential scan rate of $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

проточного элемента при различных плотностях токов заряда: 25, 10 и $5 \text{ мА}/\text{см}^2$ в течение 3 часов. Разрядная кривая снималась при плотности тока $5 \text{ мА}/\text{см}^2$.

Как видно из рис. 9, при заряде напряжение быстро увеличивается и выходит почти на постоянное значение. При разряде проис-

ходит постепенное уменьшение напряжение и выход кривой на постоянную величину.

Для выяснения природы наблюдаемого эффекта – значительного увеличения зарядного напряжения при увеличении зарядного тока – на рис. 10 приведена зависимость зарядного напряжения проточной ре-

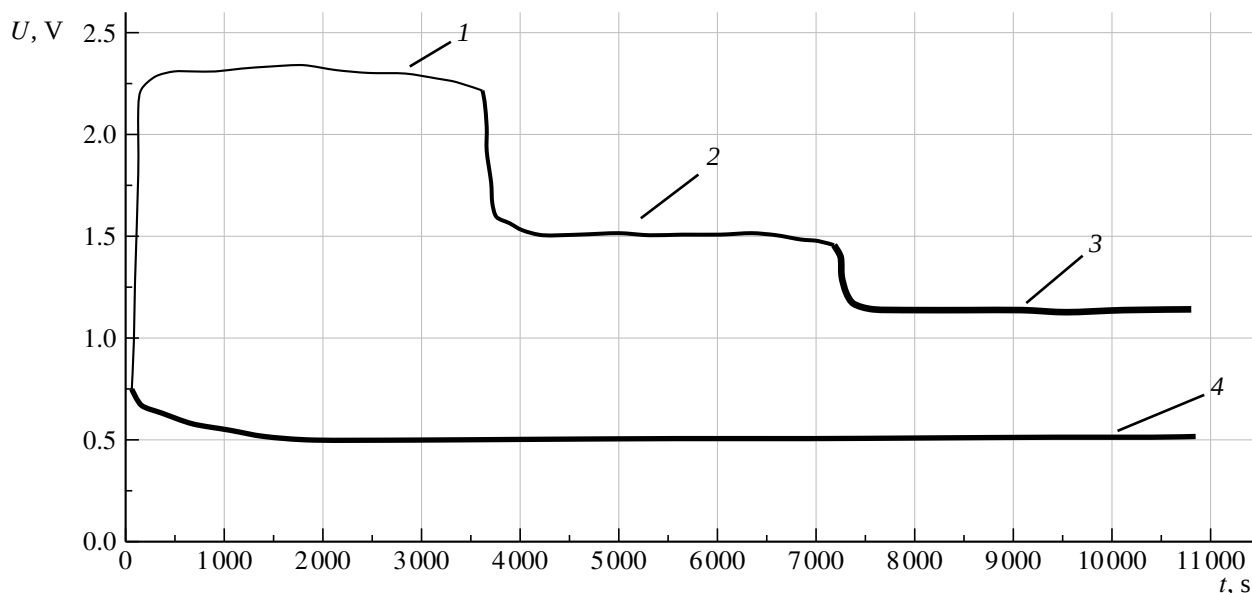


Рис. 9. Зарядные и разрядные кривые исследуемого макета редокс-проточного элемента при различных плотностях токов заряда, $\text{мА}/\text{см}^2$: 1 – 25; 2 – 10, 3 – 5, 4 – разряд при $5 \text{ мА}/\text{см}^2$

Fig. 9. Charge and discharge curves of the studied redox flow element layout at different densities of the charge current, $\text{мА}/\text{см}^2$: 1 – 25, 2 – 10, 3 – 5, 4 – discharge at $5 \text{ мА}/\text{см}^2$

докс-ячейки от логарифма плотности тока заряда. Из рисунка следует, что наклон данной зависимости значительно превышает известные тафелевские зависимости, величина которых составляет 1.723 В/порядок тока. Это может быть следствием высокого внутреннего сопротивления ячейки, которое в основном определяется сопротивлением катионообменной мембраны.

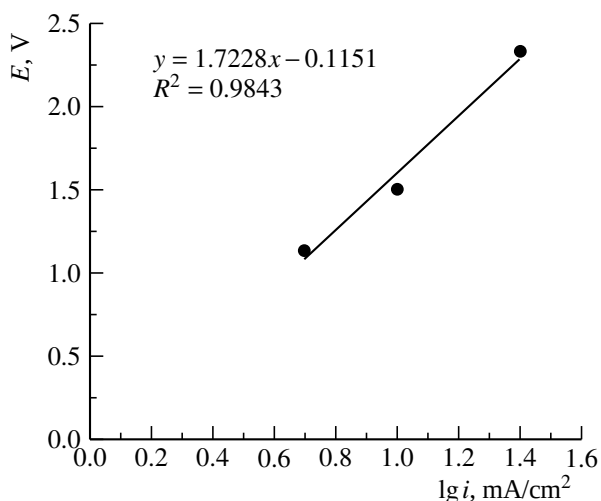


Рис. 10. Зависимость зарядного напряжения проточной редокс-ячейки от плотности тока заряда

Fig. 10. Dependence of the charging voltage of the redox flow cell on the density of the charge current

Подтверждением этого вывода служит следующий эксперимент: при замыкании электродов на постоянную нагрузку напряжение в системе почти пропорционально уменьшалось. После того как нагрузка снималась, напряжение возвращалось на прежний уровень (ЭДС). Сопротивление нагрузки менялось от нескольких Ом до нескольких тысяч Ом. Это позволило нам убедиться в том, что данная система работает и результаты воспроизводимы. Дальнейшая оптимизация макета проточной редокс-ячейки требует подбора мембран с меньшим сопротивлением, например протонопроводящих мембран.

На рис. 11 представлена фотография лабораторного макета редокс-проточной батареи на основе натриевой соли антрахинонсульфонокислоты (анолит) и ферроцианида ка-

лия (католит) в щелочных растворах с тремя рабочими ячейками.

3.2. Макет гибридной редокс-проточной батареи на основе натриевой соли гидрохинонсульфонокислоты

В данном макете окислительно-восстановительной проточной батареи в качестве отрицательного электрода использовался 0.2 М раствор натриевой соли гидрохинонсульфонокислоты в 1 М растворе гидроксида натрия. В качестве положительного электрода – 0.4 М раствор ферроцианида калия в 1 М растворе гидроксида натрия. Электрод представляет собой графитовую ткань площадью 600 см². Катодное и анодное пространство разделено протонообменной мембраной Nafion 117 площадью 14.5 см². Объем электролита каждой полуячейки составлял 3 л.

Теоретическое количество электричества составляет 32.2 А·ч и рассчитано по формуле

$$Q = n \cdot F \cdot c \cdot V,$$

где n – количество электронов, участвующих в реакции; F – постоянная Фарадея, Кл/моль; c – концентрация активного вещества, М; V – объем раствора полуячейки, л.

В результате электрохимической реакции на катоде происходит процесс восстановления гексацианоферрата III калия до гексацианоферрата II калия, на аноде – окисление натриевой соли гидрохинонсульфонокислоты до натриевой соли хинонсульфонокислоты при разряде и обратная реакция при заряде.

Заряд окислительно-восстановительной проточной батареи из трёх ячеек проводился постоянным током 140 мА. Время полного цикла заряда батареи ёмкостью 32.2 А·ч при данном значении тока составляет ~230 ч. Напряжение трёх ячеек, соединённых параллельно, при заряде оставалось на уровне ~0.85 В.

Перед каждым этапом заряда проводилось измерение напряжения разомкнутой цепи, которое в среднем составляет 0.80–0.85 В



Рис. 11. Лабораторный макет редокс-проточной батареи на основе натриевой соли и антрахинонсульфонокислоты (анолит) и ферроцианида калия (католит) в щелочных растворах с тремя рабочими ячейками

Fig. 11. Laboratory layout of the redox flow battery with three working cells based on sodium salt and anthraquinone sulfonic acid (anolyte) and potassium ferrocyanide (catholyte) in alkaline solutions

для одной ячейки. При последовательном соединении трёх ячеек НРЦ составляет ~ 2.5 В.

Практическое напряжение соответствует теоретическому, что является положи-

тельной стороной. Циклические вольтамперограммы натриевой соли гидрохинонсульфонокислоты и ферроцианидом калия представлены на рис. 12.

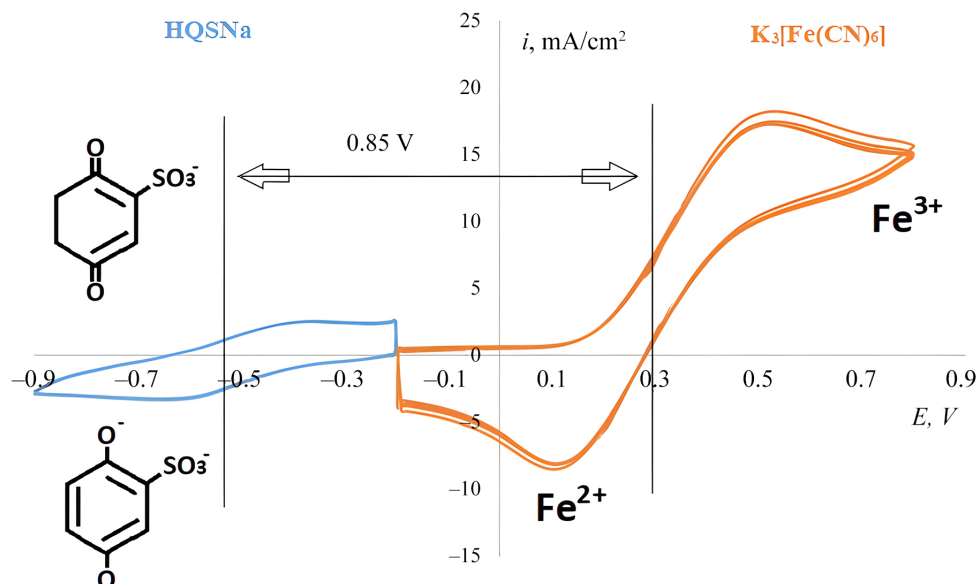


Рис. 12. Циклические вольтамперограммы натриевой соли гидрохинонсульфонокислоты (голубой) и ферроцианида калия (оранжевый) (цвет онлайн)

Fig. 12. Cyclic voltammograms of sodium salt of hydroquinone sulfonic acid (blue) and potassium ferrocyanide (orange) (color online)

На рис. 13 приведены разрядные кривые исследуемых макетов гибридных редокс-проточной батареи, в которых редокс-проточные ячейки соединялись по последовательной (2) и параллельной (3) схемам. Для сравнения приведена разрядная кривая одной проточной ячейки (1).

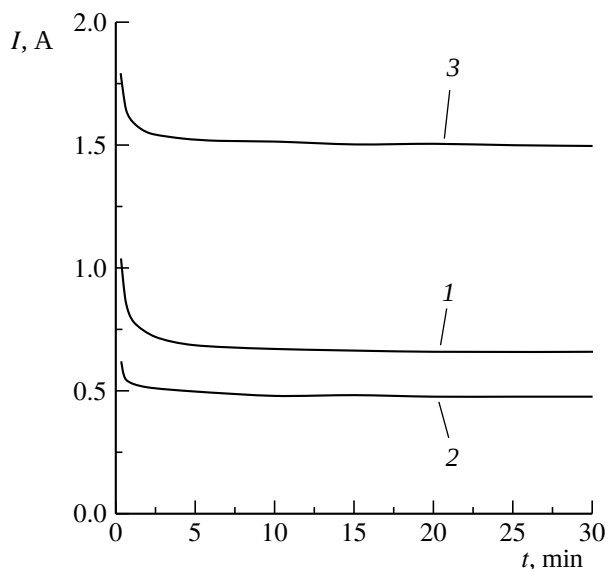


Рис. 13. Разрядные кривые макета гибридной редокс-проточной батареи, В: 1 – одна ячейка при напряжении 0.85; 2 – три ячейки с последовательным соединением при напряжении 2.5; 3 – три ячейки с параллельным соединением при напряжении 0.85

Fig. 13. Discharge curves of the hybrid redox flow battery layout, V: 1 – one cell at the voltage of 0.85; 2 – three cells connected in series at the voltage of 2.5; 3 – three cells connected in parallel at the voltage of 0.85

Ток разряда при напряжении, близком к равновесному, для одной ячейки составил 65 мА (напряжение 0.85 В); для трёх ячеек, соединённых последовательно, – 47 мА (напряжение 2.5 В); для трёх ячеек, соединённых параллельно, – 149 мА (напряжение 0.85 В).

ВЫВОДЫ

1. Изучено электрохимическое поведение хинонов, антрахинонов и их аналогов в щелочных растворах с целью дальнейшего их использования в качестве редокс-систем для проточных батарей.

2. Показана хорошая обратимость редокс-системы на основе натриевой соли антрахинонсульфокислоты в растворах 1.0 М NaOH с концентрацией антрахинона 0.005–0.02 М на графитовом электроде.

3. Установлена прямолинейная зависимость токов максимума вольтамперных кривых от квадратного корня из скорости развертки потенциала в соответствии с уравнением Рэндлса – Шевчика, что свидетельствует о диффузионном контроле электрохимических реакций в изученных органических редокс-системах на основе хинонов, антрахинонов и их солей сульфированных производных в щелочных растворах.

4. Показано, что органические соединения – хиноны, антрахиноны и их аналоги – имеют высокий потенциал для использования в проточных редокс-батареях за счёт своих электрохимических свойств, относительно невысокую стоимость и экологически безопасны.

5. Разработаны макеты щелочных проточных батарей на основе гибридной редокс-системы (антрахинонсульфокислоты натриевой соль/ферроцианид калия и гидрохинон-сульфокислоты натриевой соль/ферроцианид калия). Рабочее напряжение таких RFB составляло около 0.75 и 0.85 В соответственно.

Показано, что важнейшим элементом конструкции проточной батареи на основе органических редокс-систем является разделительная ионопроводящая мембрана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luo J., Hu B., Hu M., Zhao Y., Liu T. L. Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage // ACS Energy Letters. 2019. Vol. 4, № 9. P. 2220–2240.
2. Obama B. The irreversible momentum of clean

energy // Science. 2017. Vol. 355. P. 126–129. <https://doi.org/10.1126/science.aam6284>

3. Dunn B., Kamath H., Tarascon J. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices // Science. 2011. Vol. 334 (6058). P. 928–935.

4. Yang Z., Zhang J., Kintner-Meyer M. C. W., Lu X., Choi D., Lemmon J. P., Liu J. Electrochemical Energy Storage for Green Grid // *Chem. Rev.* 2011. Vol. 111, № 5. P. 3577–3613.

5. Soloveichik G. L. Flow Batteries: Current Status and Trends // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 20. P. 11533–11558.

6. De León C. P., Frías-Ferrer A., González-García J., Szánto D. A., Walsh F. C. Redox flow cells for energy conversion // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 160. P. 716.

7. Divya K. C., Østergaard J. Battery energy storage technology for power systems – An overview // *Electr. Power Syst. Res.* 2009. Vol. 79, iss. 4. P. 511–520.

8. Wang W., Luo Q., Li B., Wei X., Li L., Yang Z. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and

Development // *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23, № 8. P. 970–986.

9. Годяева М. В., Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Олискевич В. В., Остроумов И. Г. Проточные батареи на основе органических редокс-систем для крупномасштабного хранения электрической энергии // *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 2. С. 59–85. <https://doi.org/1018500/1608-4039-2021-21-2-59-85>

10. Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Годяева М. В., Олискевич В. В., Никоноров П. Г., Талаловская Н. М., Абрамов А. Ю. Электрохимические свойства хинонов, антрахинонов и их производных – потенциальных редокс-систем для проточных батарей // *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 4. С. 177–190. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-177-190>

REFERENCES

1. Luo J., Hu B., Hu M., Zhao Y., Liu T. L. Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage. *ACS Energy Letters*, 2019, vol. 4, no. 9, pp. 2220–2240.

2. Obama B. The irreversible momentum of clean energy. *Science*, 2017, vol. 355, pp. 126–129. <https://doi.org/10.1126/science.aam6284>

3. Dunn B., Kamath H., Tarascon J. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science*, 2011, vol. 334 (6058), pp. 928–935.

4. Yang Z., Zhang J., Kintner-Meyer M. C. W., Lu X., Choi D., Lemmon J. P., Liu J. Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chem. Rev.*, 2011, vol. 111, no. 5, pp. 3577–3613.

5. Soloveichik G. L. Flow Batteries : Current Status and Trends. *Chem. Rev.*, 2015, vol. 115, no. 20, pp. 11533–11558.

6. De León C. P., Frías-Ferrer A., González-García J., Szánto D. A., Walsh F. C. Redox flow cells for energy conversion. *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, pp. 716.

7. Divya K. C., Østergaard J. Battery energy storage technology for power systems – An overview. *Electr. Power Syst. Res.*, 2009, vol. 79, iss. 4, pp. 511–520.

8. Wang W., Luo Q., Li B., Wei X., Li L., Yang Z. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, no. 8, pp. 970–986.

9. Godyaeva M. V., Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Olskevich V. V., Ostroumov I. G. Flow batteries based on organic redox-systems for large-scale electric energy storage. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 59–85 (in Russian). <https://doi.org/1018500/1608-4039-2021-21-2-59-85>

10. Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Godyaeva M. V., Olskevich V. V., Nikonorov P. G., Talalovskaya N. M., Abramov A. Yu. Electrochemical properties of quinones, anthraquinones and their derivatives – potential redox-systems for flow batteries. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 177–190 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-177-190>

Иван Алексеевич Казаринов
(к семидесятипятилетию со дня рождения)

To the 75th Anniversary of Ivan A. Kazarinov



15 сентября исполнилось 75 лет со дня рождения Ивану Алексеевичу Казаринову, доктору химических наук, профессору, заведующему кафедрой физической химии, почётному работнику высшего профессионального образования РФ, Заслуженному работнику Высшей школы Российской Федерации, главному редактору журнала «Электрохимическая энергетика».

В 1971 г. И. А. Казаринов с отличием окончил химический факультет Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского (СГУ), где уже со студенческих лет увлечённо занимался научной работой на кафедре физической химии. С 1971 по 1980 г. работал в НИИ Химии СГУ сначала в должности инженера, затем старшего инженера, старшего научного сотрудника. После защиты кандидатской диссертации работал на кафедре физической химии (в должностях ассистента (1980), старшего преподавателя (1983), доцента (1984)).

Основной областью научных интересов И. А. Казаринова в этот период было изучение механизма активирующего действия различных добавок в активную массу кадмиевого электрода никель-кадмиевых аккумуляторов, направленное на повышение их электрохимических характеристик. Эти работы проводились в тесной связи с отраслевыми научными организациями и предприятиями электротехнической промышленности. По итогам данных исследований в 1992 г. Иваном Алексеевичем была успешно защищена докторская диссертация в диссертационном совете Института электрохимии АН СССР.

С 1993 г. И. А. Казаринов работает на кафедре физической химии в должности профессора, а с 1999 г. и по настоящее время – в должности заведующего. В 90-е гг. круг научных интересов Ивана Алексеевича пополнился исследованиями гидридов металлов в качестве электродных материалов для никель-металлогидридных аккумуляторов; разработкой микробных топливных элементов. В последние годы им начаты и успешно продолжаются исследования по созданию эффективных экологически чистых сорбентов на базе природных материалов для очистки водных объектов различного происхождения и назначения с использованием достижений нанохимии и нанотехнологии, энергосберегающих технологий. С 2013 г. эти

исследования поддерживаются грантами Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по конкурсу «СТАРТ». Финансирование проводится через малое инновационное предприятие ООО «СорбиТех», созданное при СГУ, которое возглавляет Иван Алексеевич. Круг его научных интересов продолжает расширяться, и в настоящее время одной из приоритетных тем является разработка проточных батарей.

Иван Алексеевич Казаринов – известный как в нашей стране, так и за рубежом учёный в области теоретической и прикладной электрохимии. Ему принадлежит большая роль в развитии Саратовской электрохимической научной школы. Высокий научный уровень исследований, проводимых под руководством профессора И. А. Казаринова, неоднократно отмечался научной общественностью. Он являлся руководителем грантов РФФИ, научно-технических программ Министерства образования и науки РФ и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.». Его проекты не раз экспонировались на выставках, инновационных салонах и отмечались медалями. Под руководством И. А. Казаринова защищено 14 кандидатских и 3 докторские диссертации. Он является автором более 300 научных работ, в том числе четырех монографий. Им получено семь авторских свидетельств и патентов на изобретения.

И. А. Казаринов – прекрасный педагог высшей школы, постоянно совершенствующий учебный процесс и укрепляющий его материальную базу. Он читает основные базовые общи и специальные курсы по физической химии, опубликовал семь учебно-методических пособий.

И. А. Казаринов возглавил работу по созданию межотраслевого учебно-научно-инновационного центра «Электрохимическая энергетика», что позволяет в комплексе решать учебные, научные и инновационные задачи, направленные на повышение уровня подготовки профильно-ориентированных специалистов в области электрохимической энергетике. Юбилея отличают высокие организаторские способности и ответственное отношение к любому делу. В течение многих лет Иван Алексеевич был председателем Совета студенческого научного общества химфака. Он неоднократно назначался ответственным секретарём Центральной приёмной комиссии СГУ (1983–1987, 1995), избирался деканом химического факультета (1995–2000), назначался первым проректором СГУ (1999–2001), проректором по научно-исследовательской работе СГУ (2003–2004).

И. А. Казаринов является одним из основателей и в настоящее время главным редактором международного научно-технического журнала «Электрохимическая энергетика», входящего в перечень ВАК РФ, который издаётся на базе Саратовского университета с 2001 года; организатором восьми Международных конференций по электрохимической энергетике и четырёх Всероссийских конференций молодых учёных «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии».

За высокие производственные показатели в 1984 г. И. А. Казаринов был награждён проректорской наградой – «Медалью за трудовое отличие», в 2009 г. – медалью «За особые заслуги перед Саратовским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского в ознаменование 100-летия СГУ», в 2014 г. ему было присвоено звание почётного работника высшего профессионального образования РФ, в 2023 г. – почтенное звание Заслуженный работник Высшей школы Российской Федерации.

И. А. Казаринов принимает активное участие в общественной жизни Института химии, университета, области, страны. В течение 13 лет он являлся председателем диссертационного совета по химическим наукам Саратовского университета, членом учёных советов университета и химического факультета, членом экспертного совета ВАК РФ по химическим наукам, заместителем председателя секции по химическим источникам тока научного совета РАН. В настоящее время Иван Алексеевич является членом Учёного совета Института

химии и диссертационного совета по химическим наукам при СГУ, членом Международного электрохимического общества.

Иван Алексеевич – не только вдумчивый ученый, воспитавший плеяду достойных учеников, но и хороший администратор, блестящий преподаватель, которого любят студенты. Он – прекрасный муж, отец, дедушка, друг, азартный спортсмен. Ему присущи такие человеческие качества, как доброта, порядочность, душевное благородство. Иван Алексеевич умеет создать атмосферу доброжелательности, поле притяжения вокруг себя.

Сердечно поздравляем Ивана Алексеевича с юбилеем и желаем доброго здоровья! Чтобы таланты продолжали сверкать всеми их гранями, вдохновение не покидало, а жизнь была насыщена приятными событиями и творческими успехами.

Редколлегия журнала

**V Международная конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов»,
г. Энгельс, 25–28 апреля 2023 г.**

**V International conference of young scientists
“Current problems of the theory and practice of electrochemical processes”,
Engels, April 25–28, 2023**

В период с 25 по 28 апреля 2023 года в Энгельском технологическом институте Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А. проводилась V Международная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов».

В работе конференции очно, заочно и дистанционно приняли участие ведущие специалисты в области электрохимии и электрохимической технологии, аспиранты, студенты, научные сотрудники, специалисты производства из учебных заведений, промышленных предприятий, научно-исследовательских институтов Российской Федерации (из Москвы, Воронежа, Казани, Томска, Пензы, Тамбова, Екатеринбурга, Саратова, Энгельса, Балакова), из стран ближнего зарубежья (Беларусь, Казахстан, Узбекистан). Работы авторов из Нигерии, Ливии, Германии, Франции были представлены в соавторстве с российскими исследователями (более 200 человек).

В рамках конференции были заявлены и успешно работали 6 научных секций по следующим направлениям:

- литиевые и традиционные химические источники тока, топливные элементы, электролитические конденсаторы; водородная энергетика;
- электрохимия металлов, сплавов, композиционных и наноструктурированных материалов с каркасной и слоистой структурой;
- экологические проблемы химических технологий;
- многофункциональные полимерные композиционные материалы для современной техники;
- компьютерные и математические методы моделирования и 3D проектирование в электрохимической технологии и технологии изделий из композиционных материалов;
- современные технологии в подготовке специалистов химико-технологического профиля.

В рамках конференции были заслушаны доклады по материалам докторской и кандидатских диссертаций аспирантов, выступления инженеров-технологов, доклады магистрантов, бакалавров 2–4-го курсов.

Материалы, представленные в устных и стендовых докладах, были посвящены анализу новых экспериментальных результатов, обоснованию их перспективности в области научных направлений, определяющих уровень теоретической электрохимии и электрохимической технологии не только в настоящее время. Это и уровень электрохимической науки и техники будущих десятилетий: поиск новых подходов и способов получения материалов функционального назначения, совершенствование способов модифицирования материалов на наноразмерном уровне.

Большое внимание было уделено вопросам разработки новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Были представлены данные по изучению основных энергетических характеристик литий-ионных источников тока с анодным материалом на основе смесей C/SiC и Si/C/SiC в ходе их многократного литирования/делитирования; показана

работоспособность исследуемых смесей в составе анодного материала литий-ионных источников тока; рассмотрены электродные материалы на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, синтезированные твердофазным методом. На основе анализа зарядно-разрядных кривых был сделан вывод, согласно которому модифицирование фосфата ванадия-лития оксидом титана (IV) и использование фторида лития в качестве источника лития положительно сказывается на емкости и стабильности материала при циклировании. Отмечалось, что несомненный интерес представляют батареи с твердым электролитом, обеспечивающие высокий уровень безопасности и требуемые электрохимические характеристики. В этом плане перспективно применение полититаната калия.

В представленных исследованиях показана перспективность использования проточных батарей на основе органических редокс-систем для крупномасштабного накопления и хранения электрической энергии. В частности, было показано, что хиноны, антрахиноны и их производные имеют большой потенциал для изучения и последующего их применения в проточных редокс-батареях.

Многообещающую альтернативу возобновляемым источникам энергии представляют микробные топливные элементы – устройства, в которых в качестве катализаторов процесса окисления органических субстратов на аноде используются микроорганизмы.

На конференции рассматривались вопросы совершенствования технологии изготовления традиционных химических источников тока, резервных ХИТ с водным электролитом и тепловых батарей.

Было уделено внимание и суперконденсаторам, в том числе на основе поливинилиденфторида с графитом. Они имеют ряд преимуществ: способны обеспечить высокую мощность и низкое внутреннее сопротивление, благодаря чему быстро заряжаются и разряжаются. Кроме того, они не имеют металлических токоотводов, что значительно их удешевляет.

Были представлены материалы по разработке и использованию альтернативных источников энергии на основе термоэлектрических ячеек для сбора и преобразования низкопотенциального рассеянного тепла; материалы, в которых рассмотрены вопросы получения, аккумуляции и хранения водорода, а также перспективы применения электрохимически синтезированных графеновых материалов в электрохимической промышленности.

Большое внимание было уделено экологическим вопросам, в частности утилизации металлосодержащих гальваношламов в производстве ХИТ.

Количество статей, рекомендованных к публикации в сборнике конференции, – 65. Материалы сборника размещены в РИНЦ.

Н. Д. Соловьева,
доктор технических наук, профессор,
Энгельсский технологический институт
СГТУ имени Гагарина Ю. А.
E-mail: tepeti@mail.ru

**VI Международная научно-практическая конференция
«Теория и практика современных электрохимических производств»,
г. Санкт-Петербург, 22–25 мая 2023 г.**

**VI International scientific and practical conference
“Theory and practice of modern electrochemical production”,
Saint Petersburg, May 22–25, 2023**

22–25 мая в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (Техническом университете) прошла VI Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств», посвященная столетию со дня создания П. П. Федотьевым в 1920 году первой в России и мире кафедры технологии электрохимических производств на базе Санкт-Петербургского технологического института. Данный формат образования оказался чрезвычайно удачным, в дальнейшем в СССР было создано 18 кафедр данного направления. Практически все эти кафедры сохранились до настоящего времени.

В работе конференции приняли участие более 100 человек, в том числе представители ведущих институтов, НИИ и лабораторий, занимающихся различными проблемами электрохимической науки.

На конференции были представлены доклады по следующим направлениям:

- теоретические аспекты современной электрохимии,
- химические источники тока и электрохимическая энергетика,
- нанотехнологии в электрохимии,
- гальванотехника и обработка поверхности,
- технология производства печатных плат,
- электролиз расплавов,
- электролиз без выделения металлов,
- мембранные технологии и ионопроводящие системы,
- электрохимия гидрометаллургических процессов,
- современные технологии защиты металлов от коррозии.

На пленарном заседании выступили: профессор, доктор физ.-мат. наук А. В. Бобыль; профессор, доктор хим. наук А. М. Скундин; директор ИХТРЭМС КНЦ РАН, доктор хим. наук С. А. Кузнецов; ведущий научный сотрудник, доктор хим. наук Н. В. Косова; заведующий кафедрой, кандидат хим. наук, А. В. Кузьмин; генеральный директор ООО «СПбЦ «ЭЛМА» кандидат хим. наук В. А. Терешкин.

Особое внимание было уделено проблемам химических источников тока и электрохимической энергетике. Более половины участников представляли свои работы на соответствующей секции. Несомненно, это показывает все более возрастающий интерес к данному направлению, особенно к отрасли литий-ионных аккумуляторов. Также было представлено несколько докладов по проточным химическим источникам тока, которые набирают все большую популярность в последние годы. Спонсорами выступали ведущие предприятия в области гальванотехники и производства электрохимического оборудования.

По окончании конференции был выпущен сборник трудов, индексированный РИНЦ.

Д. В. Агафонов,
кандидат технических наук, доцент,
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (Технический университет)
E-mail: phti@lti-gti.ru

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

Учредители:

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

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

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г. Повторно перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций в связи с изменением состава учредителей — свидетельство серия ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

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

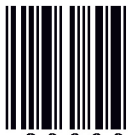
Подписано в печать 22.09.2023. Подписано в свет 29.09.2023. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 6.5 (7.0). Тираж 100. Заказ 102-Т.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 3 0 0 3