

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

2024

ТОМ 24 № 2

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 24 № 2 2024

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

ISSN 1608-4039

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 24 No. 2 2024

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:

канд. техн. наук *Д. В. Агафонов* (Россия)
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)

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

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

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

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

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

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

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

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

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

д-р хим. наук *Н. В. Косова* (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:

Cand. Sci. (Techn.) *Dmitrii V. Agafonov*

Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volfovich* (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.) *Vasili 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)

Dr. Sci. (Chem.) *Nina V. Kosova*

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 (категория К2, 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>Ушаков А. В., Рыбаков К. С., Хрыкина А. В., Гамаюнова И. М.</i> Вероятностные модели ёмкости электродного материала в широком диапазоне токовых нагрузок	59	<i>Кошкина А. А., Ярославцева Т. В., Урусова Н. В., Резницких О. Г., Хрусталева М. А., Нефедова К. В., Журавлев В. Д., Бушкова О. В.</i> Бораты лития как поверхностный защитный слой для литий-марганцевой шпинели	88
<i>Гаврилюк А. А., Кулешов В. Н., Курочкин С. В., Ланская И. И., Исаев Я. В.</i> Композитные каталитические сплавы Ni-Mo и Ni-Mo-Co для щелочного электролиза воды	76	<i>Бурчаков А. В., Емельянова У. А., Гаркушин И. К., Дворянова Е. М., Финогенов А. А.</i> Моделирование фазового комплекса и экспериментальное выявление составов электролитных низкоплавких смесей в стабильном треугольнике LiF-NaF-KCl четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \text{F}^-, \text{Cl}^-$	103

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

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

Она содержит общую информацию о журнале: пра-
вила приема и оформления рукописей статей, поря-
док рецензирования, условия подписки, а также пол-
ные версии номеров журнала с 2012 г., аннотации
статей и ключевые слова на русском и английском
языках

CONTENTS

<i>Ushakov A. V., Rybakov K. S., Khrykina A. V., Gamayunova I. M.</i> Probabilistic models of the capacity of the electrode material in a wide range of current loads	59	<i>Koshkina A. A., Yaroslavtseva T. V., Urusova N. V., Reznitskikh O. G., Khrustalev M. A., Nefedova K. V., Zhuravlev V. D., Bushkova O. V.</i> Lithium borates as a surface protective layer for lithium-manganese spinel	88
<i>Gavrilyuk A. A., Kuleshov V. N., Kurochkin S. V., Lanskaya I. I., Isaev Ya. V.</i> Ni-Mo and Ni-Mo-Co composite catalytic alloys for alkaline water electrolysis	76	<i>Burchakov A. V., Emelyanova U. A., Garkushin I. K., Dvoryanova E. M., Finogenov A. A.</i> Phase complex modeling and experimental identification of the compositions of low-melting electrolyte mixtures in the stable triangle LiF-NaF-KCl of the quaternary reciprocal system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \text{F}^-, \text{Cl}^-$	103

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. 2024. Т. 24, № 2. С. 59–75

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 59–75

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-59-75>, EDN: UYAMCU

Научная статья

УДК 544.643+544.651

ВЕРОЯТНОСТНЫЕ МОДЕЛИ ЁМКОСТИ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТОКОВЫХ НАГРУЗОК

А. В. Ушаков[✉], К. С. Рыбаков, А. В. Хрыкина, И. М. Гамаюнова

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

Ушаков Арсений Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Института химии, arsenivushakov@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

Рыбаков Кирилл Сергеевич, ассистент кафедры физической химии Института химии, rybakov-ks@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>

Хрыкина Анна Валериевна, аспирант, ассистент кафедры физической химии Института химии, khryckina2015@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>

Гамаюнова Ирина Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Института химии, gamay-irina@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6958-6711>

Аннотация. Предлагается подход к построению математических моделей токовой зависимости ёмкости электродных материалов. Подход предполагает анализ вероятностей свершения благоприятных и неблагоприятных событий на элементах электрических эквивалентных схем, которыми можно моделировать электрод. Предложено несколько вероятностных моделей, соответствующих разным комбинациям конденсатора, элемента Варбурга, элемента постоянной фазы в электрической схеме. В качестве примеров иллюстрируется обоснование конкретных моделей для описания экспериментальных токовых зависимостей ёмкости композитных электродов на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ или $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с углеродным наноматериалом. Подход позволяет аппроксимировать такие зависимости для широкого диапазона токовых нагрузок – от 0.1 до 50 С.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, Li-ion, моделирование ёмкости, уравнение Пейкертта, вероятность, фосфат ванадия-лития, титанат лития

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

Для цитирования: Ушаков А. В., Рыбаков К. С., Хрыкина А. В., Гамаюнова И. М. Вероятностные модели ёмкости электродного материала в широком диапазоне токовых нагрузок // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 59–75. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-59-75>, EDN: UYAMCU

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

Article

Probabilistic models of the capacity of the electrode material in a wide range of current loads

A. V. Ushakov[✉], K. S. Rybakov, A. V. Khrykina, I. M. Gamayunova

Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Arseni V. Ushakov, arsenivushakov@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

Kirill S. Rybakov, rybakov-ks@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>

Anna V. Khrykina, khryckina2015@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>

Irina M. Gamayunova, gamay-irina@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6958-6711>

Abstract. An approach for constructing mathematical models of the current dependence of the capacity of electrode materials is proposed. The approach involves analyzing the probabilities of favorable and unfavorable events occurring on the elements of electrical equivalent circuits that can be used to model the electrode. Several probabilistic models that correspond to different combinations of a capacitor, a Warburg element and a constant phase element in an electrical circuit are proposed. As an example, the validation of specific models to describe the experimental current dependences of the capacity of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ or $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ based composite electrodes with carbon nanomaterial is shown. The approach allows approximating such dependencies for a wide range of current loads – from 0.1 to 50 C.

Keywords: Li-ion battery, capacity modeling, Peukert’s law, probability, lithium vanadium phosphate, lithium titanate

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

For citation: Ushakov A. V., Rybakov K. S., Khrykina A. V., Gamayunova I. M. Probabilistic models of the capacity of the electrode material in a wide range of current loads. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 59–75 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-59-75>, EDN: UYAMCU

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

ВВЕДЕНИЕ

Одной из особенностей химических источников тока следует считать существенную зависимость их электроёмкости от скорости заряда или разряда. Высокая скорость заряда и разряда критична для ряда применений [1].

Работа химического источника тока как электрохимической системы сопровождается переносом заряда через границы между проводником ионов и проводником электронов (фарадеевскими реакциями), через другие границы проводников и вдоль поверхности раздела фаз, а также переносом ионов или электронов внутри каждого проводника соответственно направлению электрического тока и знаку заряда заряженной частицы. Перенос заряда через границу проводников ионов и электронов часто сопровождается последовательными с ним химическими и фазовыми превращениями, а также физическими явлениями [2, 3].

В ряде случаев преобладающим является перераспределение носителей заряда вблизи межфазных границ без переноса заряда через саму границу (двойной электрический слой; почти на 100% отвечает за электроёмкость суперконденсаторов) [4].

Снижение ёмкости (а равно и полноты протекания процесса) с возрастанием токовой нагрузки связано с ограниченной скоро-

стью стадий процесса, протекающего в химическом источнике тока [2]. Каждой стадии можно отнести своё характеристичное время её протекания. Иногда в последовательной череде стадий можно выделить самую медленную, с самым большим характеристичным временем, которая будет лимитирующей, т. е. определять скорость всего процесса [5].

Моделирование зависимости ёмкости наиболее востребованных сегодня литий-ионных аккумуляторов от скорости (тока) заряда или разряда в широком их диапазоне представляет значительный интерес.

Наиболее известная эмпирическая модель Пейкerta (W. Peukert), часто применяемая в моделировании зависимости ёмкости Q свинцово-кислотного аккумулятора от тока разряда I , является двухпараметрической [6]:

$$Q = Q_0 / I^\alpha.$$

В этой модели показатель α лишён строгого физического смысла, но характеризует наклон зависимости Q от I в логарифмических координатах, а Q_0 соответствует ёмкости при единичном токе в выбранных единицах измерения (для соответствия размерности предполагается, что значение тока всегда поделено на единицу измерения).

Модель Пейккерта хорошо аппроксимирует токовую зависимость ёмкости и литий-ионных аккумуляторов в нешироком диапазоне токов. В случае расширенного диапазона токов удобно аппроксимировать отдельные участки зависимости вплоть до характерного резкого спада [7]. Интересным является обобщение уравнения Пейккерта, предложенное авторами [8]:

$$Q = \frac{Q_0}{\operatorname{erfc}\left(-\frac{1}{\alpha}\right)} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\frac{I}{I_k} - 1}{\alpha}\right).$$

Это уравнение подкреплено статистическим и электрохимическим смыслом. Q_0 – максимальная ёмкость аккумулятора; I_k – ток, при котором ёмкость аккумулятора в $\left(\operatorname{erfc}\left(-\frac{1}{\alpha}\right)\right)$ раз меньше, чем Q_0 . Кроме этого, α и I_k чётко связаны со статистическими параметрами распределения по переменной I – её математическим ожиданием и дисперсией.

Классическая модель М. Doyle и J. Newman [9] предполагает значительную роль стадий диффузии ионов лития в жидком электролите, заполняющем поры электрода, и в твёрдой фазе активного материала, а также омического сопротивления. В зависимости от того, характеристичное время какой стадии значительно преобладает, можно применять одну из трёх простых моделей, которые соответствуют ограниченной диффузии в фазе раствора, ограниченной диффузии в твёрдой фазе или ограниченной скорости собственно электрохимической реакции. Если характеристичные времена стадий близки, простые модели уже не применимы. Для коммерческих цилиндрических литий-ионных аккумуляторов М. J. Lain и E. Kendrick [10] показывают преобладание именно этих лимитирующих стадий при воздействии импульсов высокой мощности, при том, что анод также покрывается литием.

С. Neubner с соавторами предполагают лимитирующую роль для диффузии ионов лития в порах электродного композита [11, 12] и применяют термин «diffusion-limited

C-rate» (DLC) для обозначения граничной скорости заряда или разряда, выше которой наблюдается резкое снижение электроёмкости. Авторы учитывают несколько возможных факторов, влияющих не столько на электроёмкость активного материала, сколько на электроёмкость всего электродного композита, включающего связующую и электропроводящую добавки, токоотвод и электролит, заполняющий поры композита. В работе [13] рассматриваются преимущества и недостатки физических и полупырических моделей для моделирования ограничений в поведении электродных материалов.

Экспериментально D. Parikh с соавторами [14, 15] устанавливают корреляцию массовой нагрузки, пористости и скорости заряда с удельной ёмкостью электродного материала. F. Wang и M. Tang [16] предлагают простую модель для прогнозирования скоростных характеристик аккумуляторов, в которых ограничивающим фактором при зарядке (разрядке) является ионный транспорт в электролите. При этом учитывается, что электродный материал может как характеризоваться двухфазным механизмом интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития (LiFePO_4), так и нет (NMC). К. S. Mayilvahanan с соавторами уделяют детальное внимание тому, как извилистость пор сказывается на поведении электродного материала [17].

Нужно понимать, что любая стадия процесса в химическом источнике тока имеет свою специфику. Наиболее полный перечень особенностей, ограничивающих скорость заряда и разряда, рассматривают авторы обзора [18], предлагая подробные требования к материалам, обеспечивающим быструю зарядку. Диффузия ионов лития в активном материале является основным фактором, ограничивающим скорость заряда. В случае анодных материалов, если диффузия становится недостаточно быстрой, размер частиц становится важным фактором в обеспечении быстрого заряда. Для активных материалов с сильной анизотро-

пией диффузии, таких как слоистые соединения, морфология частиц становится ещё одним важным фактором. Это приводит к требованиям особой микроструктуры электрода с низкими коэффициентами извилистости и оптимизированной пористостью, уравнивающим как электронную, так и ионную проводимость. Для катода наблюдается несколько иное поведение. В случае катодных материалов на скорость процесса сильнее всего оказывают влияние изменение коэффициентов химической диффузии Li^+ и их кристаллическая структура, а также фазовые изменения [18, 19]. Перенос в объёме жидкого электролита играет менее важную роль, но существенен для анода. Кроме того, представляет интерес совместимость электролита с активными материалами, поскольку деградация происходит как на анодной, так и на катодной стороне [18, 20].

При больших токах и развитой поверхности активных материалов или добавок существенным оказывается влияние ёмкости двойного электрического слоя. Применение соответствующих моделей (например, приведенных А. Kornyshev в [21]) особенно актуально для характеристики поведения электродов суперконденсаторов.

Обращают на себя внимание модели, представляющие собой уравнения, в которых в зависимости от лимитирующей стадии меняется значение одного из параметров. Например, авторами [22, 23] предлагается аналитическая модель, в соответствии с которой снижение ёмкости источника тока в сравнении с предельной максимальной ёмкостью пропорционально

$$(R\tau)^n \left(1 - e^{-(R\tau)^{-n}}\right),$$

где R – ток, нормированный на реализованную ёмкость; τ и n – соответственно характеристичное время стадии и показатель, зависящий от типа лимитирующей стадии. Данная модель привлекает своей универсальностью, и авторы развивают её в этой работе.

1. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Адаптируем формулу, предлагаемую в [23], к виду:

$$Q = Q_0 \left[1 - (R\tau)^n \left(1 - e^{-(R\tau)^{-n}}\right)\right]. \quad (1)$$

Её можно интерпретировать так: ёмкость Q , реализуемая за время $\frac{1}{R}$, равна предельной ёмкости Q_0 , умноженной на вероятность $P = \left[1 - (R\tau)^n \left(1 - e^{-(R\tau)^{-n}}\right)\right]$ осуществления электрохимического процесса, ответственного за накопление или отдачу ёмкости. Тогда вычитаемое $\left[(R\tau)^n \left(1 - e^{-(R\tau)^{-n}}\right)\right]$ имеет смысл вероятности *неосуществления* процесса ($\bar{P} = 1 - P$) из-за ограниченной скорости *одной* лимитирующей стадии [24]. Роль лимитирующей стадии при этом определяется характеристичным периодом (временем) τ и показателем n . Например, принято, что в случае лимитирующей диффузионной стадии при фарадеевских процессах с электродными материалами в аккумуляторах, $n = 0.5$, характеристичное время – τ_{dif} . В случае лимитирующей стадии заряда двойного электрического слоя в материалах суперконденсаторов $n = 1$, характеристичное время – τ_{el} [23].

Проведём развитие этой модели на случай, когда нельзя выявить *одну* лимитирующую стадию, применяя свойства вероятностей.

Случаи с различными комбинациями стадий диффузии и заряда или разряда двойного электрического слоя сведены в табл. 1. Кроме этого, можем допустить параметр n также переменным, сделав его подобным параметру элемента постоянной фазы (CPE) в моделях эквивалентных схем при интерпретации данных спектроскопии электрохимического импеданса. Соответствующие случаи представлены в табл. 2.

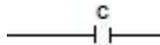
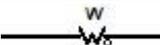
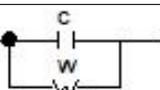
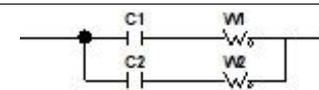
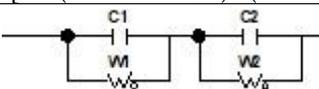
1.1. Параллельные стадии процесса

Если допустить, что в электроде накопление заряда возможно за счёт N *параллельных* процессов, то вероятность *неосуществления* целого процесса будет опреде-

Таблица 1 / Table 1

Соответствие распределения стадий моделируемого процесса, фрагментов эквивалентных схем и вероятностных моделей зависимости ёмкости от тока, нормированного на реализованную ёмкость

Correspondence of the distribution of stages of the simulated process, fragments of the equivalent circuits and the probabilistic models of the capacity dependence on the current normalized to the realized capacity

Обозначение модели Model identification	Эквивалентная схема* и вероятностная модель зависимости ёмкости от тока Equivalent circuit* and probabilistic model of capacity dependence on the current	Вероятности Probabilities
C	 $Q = Q_0 \cdot P_{el}$	$\bar{P}_{el} = (R\tau_{el}) \left(1 - e^{-(R\tau_{el})^{-1}}\right)$ $P_{el} = 1 - \bar{P}_{el}$ $\bar{P}_{dif} = (R\tau_{dif})^{0.5} \left(1 - e^{-(R\tau_{dif})^{-0.5}}\right)$ $P_{dif} = 1 - \bar{P}_{dif}$
W	 $Q = Q_0 \cdot P_{dif}$	
$C_p W_p$	 $Q = Q_0 [1 - \bar{P}_{dif} \cdot \bar{P}_{el}]$	
$C_s W_s$	 $Q = Q_0 \cdot P_{el} \cdot P_{dif}$	
$2p(C_s W_s)$	 $Q = Q_0 \cdot [1 - (1 - P_{el1} \cdot P_{dif1}) \cdot (1 - P_{el2} \cdot P_{dif2})]$	
$2s(C_p W_p)$	 $Q = Q_0 \cdot (1 - \bar{P}_{el1} \cdot \bar{P}_{dif1}) \cdot (1 - \bar{P}_{el2} \cdot \bar{P}_{dif2})$	

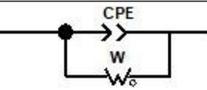
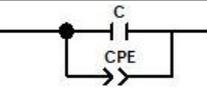
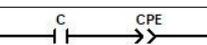
Примечание. * C – конденсатор, W_o – элемент Варбурга.

Note. * C – capacitor, W_o – Warburg element.

Таблица 2 / Table 2

Соответствие распределения стадий моделируемого процесса, фрагментов эквивалентных схем с элементом постоянной фазы и вероятностных моделей зависимости ёмкости от тока, нормированного на реализованную ёмкость

Correspondence of the distribution of stages of the simulated process, fragments of the equivalent circuits with the constant phase element and probabilistic models of the capacity dependence on the current normalized to the realized capacity

Обозначение модели Model identification	Эквивалентная схема* Equivalent scheme*	Вероятностная модель зависимости ёмкости от тока Probabilistic model of capacity dependence on the current	Вероятности Probabilities
CPE		$Q = Q_0 \cdot P_{CPE}$	$\bar{P}_{CPE} = (R\tau_{CPE})^{nCPE} \left(1 - e^{-(R\tau_{CPE})^{-nCPE}}\right)$ $P_{CPE} = 1 - \bar{P}_{CPE}$ $\bar{P}_{el}, P_{el}, \bar{P}_{dif}, P_{dif}$ – see Table 1
$CPE_p W_p$		$Q = Q_0 [1 - \bar{P}_{dif} \cdot \bar{P}_{CPE}]$	
$CPE_s W_s$		$Q = Q_0 \cdot P_{CPE} \cdot P_{dif}$	
$C_p CPE_p$		$Q = Q_0 [1 - \bar{P}_{CPE} \cdot \bar{P}_{el}]$	
$C_s CPE_s$		$Q = Q_0 \cdot P_{el} \cdot P_{CPE}$	

Примечание. *CPE – элемент постоянной фазы, C – конденсатор, W_o – элемент Варбурга.

Note. *CPE – constant phase element, C – capacitor, W_o – Warburg element.

латься произведением вероятностей *неосуществления* каждой из параллельных компонент процесса, поэтому формула удельной ёмкости электродного материала, реализуемой за данное время, также может быть составлена путём анализа вероятностей событий [24]:

$$Q = Q_0 \left[1 - \prod_{i=1}^N \bar{P}_i \right], \quad (2)$$

где $\bar{P}_i = (R\tau_i)^{n_i} (1 - e^{-(R\tau_i)^{-n_i}})$ – вероятность *неосуществления* i -той стадии с характеристическими параметрами τ_i и n_i .

Для случая смешанного влияния диффузии и заряжения конденсатора в их параллельном сопряжении получим выражение

$$Q = Q_0 [1 - \bar{P}_{dif} \cdot \bar{P}_{el}], \quad (3)$$

где $\bar{P}_{dif} = (R\tau_{dif})^{0.5} (1 - e^{-(R\tau_{dif})^{-0.5}})$, $\bar{P}_{el} = (R\tau_{el}) (1 - e^{-(R\tau_{el})^{-1}})$.

Такая модель, предполагающая поток носителей заряда *параллельно* через конденсатор (модель плотного двойного электрического слоя) и элемент с распределёнными параметрами (элемент Варбурга – модель диффузионной стадии, ограничивающей скорость фарадеевского процесса), может рассматриваться аналогичной применению одного из фрагментов эквивалентных схем при анализе электрохимического импеданса, в котором упомянутые элементы параллельно соединяются в электрической цепи [25].

В табл. 1 эта модель обозначена как « $C_p W_p$ ».

1.2. Последовательные стадии процесса

Если полагать, что в электроде накопление заряда возможно за счёт *последовательности* из N этапов, вероятность *осуществления* целого процесса будет определяться произведением вероятностей *осуществления* каждой из последовательных компонент процесса, поэтому формула удельной

ёмкости электродного материала, реализуемой за данное время, при анализе вероятностей событий [24] примет вид:

$$Q = Q_0 \cdot \prod_{i=1}^N P_i,$$

где $P_i = [1 - (R\tau_i)^{n_i} (1 - e^{-(R\tau_i)^{-n_i}})]$ – вероятность успешного *осуществления* i -той стадии с характеристическими параметрами τ_i и n_i .

Если двумя последовательными компонентами полагать заряд или разряд двойного электрического слоя и диффузию ионов, то влияние этих компонент будет учитываться выражением

$$Q = Q_0 \cdot P_{el} \cdot P_{dif}, \quad (4)$$

где $P_{dif} = 1 - (R\tau_{dif})^{0.5} (1 - e^{-(R\tau_{dif})^{-0.5}})$, $P_{el} = 1 - (R\tau_{el}) (1 - e^{-(R\tau_{el})^{-1}})$.

Такая модель может рассматриваться аналогичной фрагменту эквивалентной схемы электрической цепи, в котором конденсатор и элемент Варбурга связаны последовательно [25].

В табл. 1 эта модель обозначена как « $C_s W_s$ ».

1.3. Смешанные последовательно-параллельные комбинации стадий процесса

Если допускать, что процесс представляет собой сложную совокупность стадий, связанных друг с другом и параллельно, и последовательно, мы также вправе применить математический аппарат теории вероятностей для моделирования процесса, поэтапно выделяя более простые комбинации событий.

Во всяком случае, ёмкость электродного материала определяется следующей формулой:

$$Q = Q_0 \cdot P, \quad (5)$$

где P – вероятность успешного осуществления всего процесса, зависящая от вероятностей успешного осуществления или неосуществления отдельных стадий или блоков этих стадий.

При построении математической вероятностной модели учитываем, что сумма вероятностей любого благоприятного и соответствующего ему противоположного событий равна 1.

При последовательной череде N стадий благоприятный исход для всего блока стадий возможен только при успешном совершении каждой из них. Вероятность благоприятного события для всего блока определяется произведением вероятностей P_i благоприятного события для каждой i -той стадии:

$$P_s = \prod_{i=1}^N P_i.$$

При параллельной совокупности N стадий благоприятный исход для всего блока возможен, когда хотя бы одна из стадий прошла успешно. Это равнозначно событию, противоположному неблагоприятному, когда каждая из стадий завершится неблагоприятно. Поэтому вероятность благоприятного события для блока параллельных стадий удобно представить через вероятности неблагоприятного исхода каждой из i -той стадии:

$$P_p = 1 - \bar{P}_p = 1 - \prod_{i=1}^N \bar{P}_i.$$

Пример 1.3.1. Допускаем, что процесс может быть смоделирован двумя *параллельными* блоками 1 и 2, каждый из которых включает *последовательные* диффузию и заряд конденсатора. Иллюстрация абстрактной эквивалентной схемы приведена в табл. 1, случай « $2p(C_s W_s)$ ». Тогда получаем цепочку тождеств:

$$\begin{aligned} P &= P_{p\ 1,2} = 1 - \bar{P}_{p\ 1,2} = 1 - \bar{P}_1 \cdot \bar{P}_2 = \\ &= 1 - (1 - P_1) \cdot (1 - P_2) = \\ &= 1 - (1 - P_{el1} \cdot P_{dif1}) \cdot (1 - P_{el2} \cdot P_{dif2}). \end{aligned}$$

Итоговая модель зависимости ёмкости для такой комбинации стадий имеет вид:

$$Q = Q_0 \cdot \left[1 - (1 - P_{el1} \cdot P_{dif1}) \cdot (1 - P_{el2} \cdot P_{dif2}) \right],$$

$$\text{где } P_{difi} = 1 - (R\tau_{difi})^{0.5} \left(1 - e^{-(R\tau_{difi})^{-0.5}} \right),$$

$$P_{eli} = 1 - (R\tau_{eli}) \left(1 - e^{-(R\tau_{eli})^{-1}} \right).$$

Получаем пятипараметровую модель, параметрами являются Q_0 и характеристическое время для каждой из четырех стадий.

Пример 1.3.2. Процесс моделируется двумя *последовательными* блоками 1 и 2, каждый из которых включает *параллельные* диффузию и заряд конденсатора. Иллюстрация абстрактной эквивалентной схемы приведена в табл. 1, случай « $2s(C_p W_p)$ ». Запишем цепочку тождеств с вероятностями событий:

$$\begin{aligned} P &= P_{s\ 1,2} = P_1 \cdot P_2 = (1 - \bar{P}_1) \cdot (1 - \bar{P}_2) = \\ &= (1 - \bar{P}_{el1} \cdot \bar{P}_{dif1}) \cdot (1 - \bar{P}_{el2} \cdot \bar{P}_{dif2}). \end{aligned}$$

Итоговая модель зависимости ёмкости для такой комбинации стадий имеет вид:

$$Q = Q_0 \cdot (1 - \bar{P}_{el1} \cdot \bar{P}_{dif1}) \cdot (1 - \bar{P}_{el2} \cdot \bar{P}_{dif2}),$$

$$\text{где } \bar{P}_{difi} = (R\tau_{difi})^{0.5} \left(1 - e^{-(R\tau_{difi})^{-0.5}} \right),$$

$$\bar{P}_{eli} = 1 - (R\tau_{eli}) \left(1 - e^{-(R\tau_{eli})^{-1}} \right).$$

Также получаем пятипараметровую модель, параметрами являются Q_0 и характеристическое время для каждой из четырех стадий.

1.4. Учёт возможного несовершенства двойного электрического слоя или нелинейности диффузии

Поведение двойного электрического слоя может отличаться от поведения обычного конденсатора, если его обкладки не идеально гладки или если соответствующий слой неоднороден в распределении активных электрохимических центров по толщине, по составу. В аналогичном случае следует ожидать и отклонение от строгой линейности диффузии ионов. В интерпретации данных спектроскопии электрохимического импеданса в таких случаях используют элемент постоянной фазы (CPE) [25]. Это соответствует тому, что в наших вероятностных моделях показатель n принят переменным, а не фиксированным на конкретном значении. В таком случае этот переменный параметр может принять любое значение, но чёткий физический смысл для CPE будет только в четырёх случаях:

- а) если $n_{CPE} = 1$, то CPE – обычный конденсатор;
- б) если $n_{CPE} = 0.5$, то CPE – элемент Варбурга;
- в) если $n_{CPE} = 0$, то CPE – активное сопротивление;
- г) если $n_{CPE} = -1$, то CPE – индуктивность.

Построение вероятностной модели ёмкости электродного материала при учёте заряжения CPE вместо диффузии ионов или заряжения конденсатора осуществляется аналогично тому, как это сделано в пп. 1.1–1.3. Избранные модели приводятся в табл. 2.

1.5. Дополнительное замечание

В приводимых выше формулах R – скорость заряда или разряда, выражаемая отношением тока к реализованной ёмкости: $R = \frac{I}{Q}$ [20]. Часто при испытаниях электродных материалов задаётся ток, нормированный на теоретическую ёмкость. В таком случае значения R , которые необходимо принять в моделировании, отличаются от тех значений, которые задаются экспериментатором. Для пересчёта необходимо воспользоваться соотношением

$$R = \frac{I}{Q} = \frac{Q_{theor}}{Q} \cdot C,$$

где Q_{theor} – теоретическая ёмкость электродного материала или ёмкость, принятая за номинальную; Q – практически реализованная ёмкость электродного материала при токе, нормированном на теоретическую ёмкость, $C = \frac{I}{Q_{theor}}$.

2. АПРОБАЦИЯ ВЕРОЯТНОСТНЫХ МОДЕЛЕЙ

2.1. Методика эксперимента

Для получения данных о зависимости удельной ёмкости электродного материала от тока заряда или разряда проводили гальваностатическое циклирование при 30°C с применением одноканального потенциостата Р-45Х (Элинс, Россия) в фикси-

рованном для данного вида материала диапазоне потенциалов разными токами, нормированными на теоретическую ёмкость. Для электродов на основе $Li_3V_2(PO_4)_3$ или $Li_4Ti_5O_{12}$ применяли диапазон потенциалов от 3 до 4.6 В или от 1 до 2.5 В относительно литиевого электрода соответственно.

Применялись трёхэлектродные ячейки с рабочим электродом на основе композита $Li_3V_2(PO_4)_3$ или $Li_4Ti_5O_{12}$ с углеродным наноматериалом и с литиевыми электродами – вспомогательным и сравнения. В качестве электролита применялся 0.67 М раствор $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (соотношение 7:3 по объёму) (АО «Литий-элемент», Россия). Электролит в тестируемых ячейках был в избытке. Сборка электрохимических ячеек осуществлялась в перчаточном боксе в атмосфере аргона высокой чистоты (ООО «Праксайр Волгоград», Россия), высушенного с применением P_2O_5 и насыщенного парами используемого электролита.

Рабочие электроды представляли собой композит из $Li_3V_2(PO_4)_3$ или $Li_4Ti_5O_{12}$ с углеродными нанотрубками и связующим (PVDF, поливинилиденфторид; Solef®), закреплённый на одной стороне алюминиевой подложки. Соотношение компонентов по массе – 80:10:10 соответственно. Уровень нанесения составлял от 4.0 до 4.5 мг $Li_3V_2(PO_4)_3$ или $Li_4Ti_5O_{12}$ на 1 см².

Изготовление рабочего электрода включало гомогенизацию суспензии порошков в растворе PVDF в N-метилпирролидоне (хч, АО «ЭКОС-1», Россия), нанесение на алюминиевую подложку толщиной 0.40 мм, сушку в вакуумном шкафу при температуре стенок не более 110°C в течение не менее 12 ч, прокат заготовки на вальцах В-6П (ООО «Юмо», Россия) с зазором 0.15–0.30 мм.

Синтез материалов $Li_3V_2(PO_4)_3$ и $Li_4Ti_5O_{12}$ осуществляли по ранее описанным методикам [20]. В качестве углеродного наноматериала использовали углерод наноструктурированный активированный «Арт-

нано» марки НСУ «С», модифицированный диметилформамидом (ООО «Перспективные исследования и технологии», Республика Беларусь).

2.2. Результаты и их обсуждение

В табл. 3–5 представляем экспериментальные данные, результаты анализа в соответствии с избранными моделями по табл. 1, 2 и расчётные данные. Рис. 1–3 иллюстрируют экспериментальные зависимости удельной ёмкости от удельных токов разряда и модельные кривые, соответствующие традиционной модели Пейкерта и разным вероятностным моделям.

В соответствии с табл. 3 и рис. 1 для электродов на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ наблюдаем, что зависимость удельной ёмкости от тока разряда при малом (0.2 C) токе заряда хорошо аппроксимируется двухпараметровой моделью C . Вариация третьего параметра, реализованная в модели CPE , не приводит к значимому улучшению согласия. Вариация трёх параметров в $C_s W_s$ приводит к модели, для которой сумма квадратов отклонений расчётных значений от экспериментальных несколько снижается (с 4.9 до 4.4 $(\text{mA}\cdot\text{ч/г})^2$). Вариация четырёх параметров в модели типа $C_s CPE_s$ приводит к ещё более хорошему согласию с экспериментальными данными, однако к модели следует относиться с осторожностью: значение $Q_0 = 324 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, к которому должна стремиться ёмкость при малых токах, выше теоретического.

Другие модели при аппроксимации экспериментальных данных дают либо меньшее согласие (W , $C_p W_p$, $CPE_s W_s$), либо из-за незначимости нового параметра возвращают нас к уже рассмотренным моделям ($CPE_p W_p$, $C_p CPE_p$). С учётом вышесказанного токовую зависимость удельной ёмкости электродов на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ при одинаковом малом (0.2 C) токе заряда мы можем уверенно аппроксимировать моделями C , CPE , $C_s W_s$.

Случай, проиллюстрированный табл. 3 и рис. 1, является сравнительно простым – удельная разрядная ёмкость в широком диа-

пазоне токов разряда меняется мало (для тока, нормированного на теоретическую ёмкость, при его увеличении в 250 раз фактическая ёмкость уменьшается примерно в 1.5 раза).

При рассмотрении поведения того же материала в условиях симметричного по току заряда и разряда наблюдаем более резкое снижение фактической разрядной ёмкости при росте тока разряда (табл. 4, рис. 2). Ни одна из двухпараметровых моделей (C или W) не даёт удовлетворительного согласия рассчитываемой и экспериментальной зависимости. Из трёхпараметровых (CPE , $C_p W_p$ или $C_s W_s$) лучше показывает себя $C_s W_s$. Среди четырёхпараметровых выделяется модель $C_s CPE_s$, однако, подобно тому, как было в предыдущем примере, мы сталкиваемся с сильно завышенной предельной удельной ёмкостью (760 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$). На рис. 2, *e* видим, что модельная кривая имеет необоснованную экспериментальными данными кривизну в области больших токов. Поэтому при имеющихся экспериментальных данных отдаем предпочтение модели $C_s W_s$.

В случае с электродами на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в условиях симметричного по току заряда и разряда (табл. 5, рис. 3) подобный анализ приводит нас к предпочтительным моделям $CPE_p W_p$ и $C_p CPE_p$.

Допускаем, что на основе различий в аппроксимирующих моделях можно высказать суждение о том, как перераспределяются роли лимитирующих стадий электродного процесса для разных случаев, но этот вопрос остается открытым.

2.3. Апробация за пределами данной статьи

В п. 2.2 адаптируем вероятностные модели к описанию эмпирического поведения электродного материала без учёта его морфологии. Соответствие с электрохимически эквивалентными схемами позволяет допустить, что такой же подход может быть развит и для аппроксимации зависимостей ёмкости химических источников тока также

Таблица 3 / Table 3

Параметры вероятностных моделей, аппроксимирующих экспериментальные зависимости удельной ёмкости $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ от тока разряда, результаты оценки ёмкости и суммы квадратов разностей. Ток заряда 0.2 С

The parameters of the probabilistic models approximating experimental dependences of the specific capacity of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ on discharge current, the results of estimation of the capacity and the sum of squares of differences. The charge current is 0.2 С

Model type (Table 1, 2)	C	W	CPE	$C_p W_p$	$C_s W_s$	$CPE_p W_p$	$CPE_s W_s$	$C_p CPE_p$	$C_s CPE_s$
Model parameters	119.10	125.32	119.16	125.32	119.53	119.16	117.54	119.12	324.46
$Q_0, \text{mA}\cdot\text{h/g}$	-	0.00113	-	0.00113	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$[4.0 \cdot 10^7]$	$[4.8 \cdot 10^{-16}]$	-	-
τ_{diff}, h	0.00319	-	-	$[3.78 \cdot 10^5]$	0.00302	-	-	4.38	0.0373
τ_{el}, h	-	-	0.991	-	-	0.992	1.47	0.991	0.0034
n_{CPE}	-	-	0.00316	-	-	0.00316	0.00449	0.00316	1.090
τ_{CPE}, h	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Experimental Data ($Q_{theor} = 197.26 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) Calculation Data

I to $Q_{theor}, 1/\text{h}$	$Q, \text{mA}\cdot\text{h/g}$	$R = I$ to $Q, 1/\text{h}$	$Q_{calc}, \text{mA}\cdot\text{h/g}$							
0.2	119.5	0.330	118.97	122.90	119.02	122.90	119.26	119.02	117.53	119.54
0.5	119.7	0.824	118.79	121.49	118.83	121.49	118.99	118.83	117.51	119.09
0.7	119.0	1.161	118.66	120.78	118.70	120.78	118.83	118.70	117.49	118.86
1	118.8	1.661	118.47	119.88	118.50	119.88	118.59	118.50	117.46	118.58
2	117.1	3.37	117.82	117.58	117.84	117.58	117.83	117.84	117.30	117.74
5	114.8	8.59	115.84	112.95	115.82	112.95	115.68	115.82	116.56	115.55
7	113.6	12.2	114.49	110.61	114.45	110.61	114.26	114.45	115.91	114.14
10	112.2	17.6	112.43	107.64	112.37	107.64	112.14	112.37	114.74	112.05
20	106.1	37.2	104.99	99.78	104.89	99.78	104.68	104.89	109.10	104.66
50	72.4	136	72.55	79.92	72.61	79.92	72.76	72.61	67.75	72.82
The sum of squares of differences $\Sigma(Q - Q_{calc})^2$			4.9	149.6	4.9	149.6	4.4	4.9	57.8	3.9

Примечание. Значения статистически незначимых параметров приведены в квадратных скобках.
 Note. Values of the statistically insignificant parameters are given in square brackets.

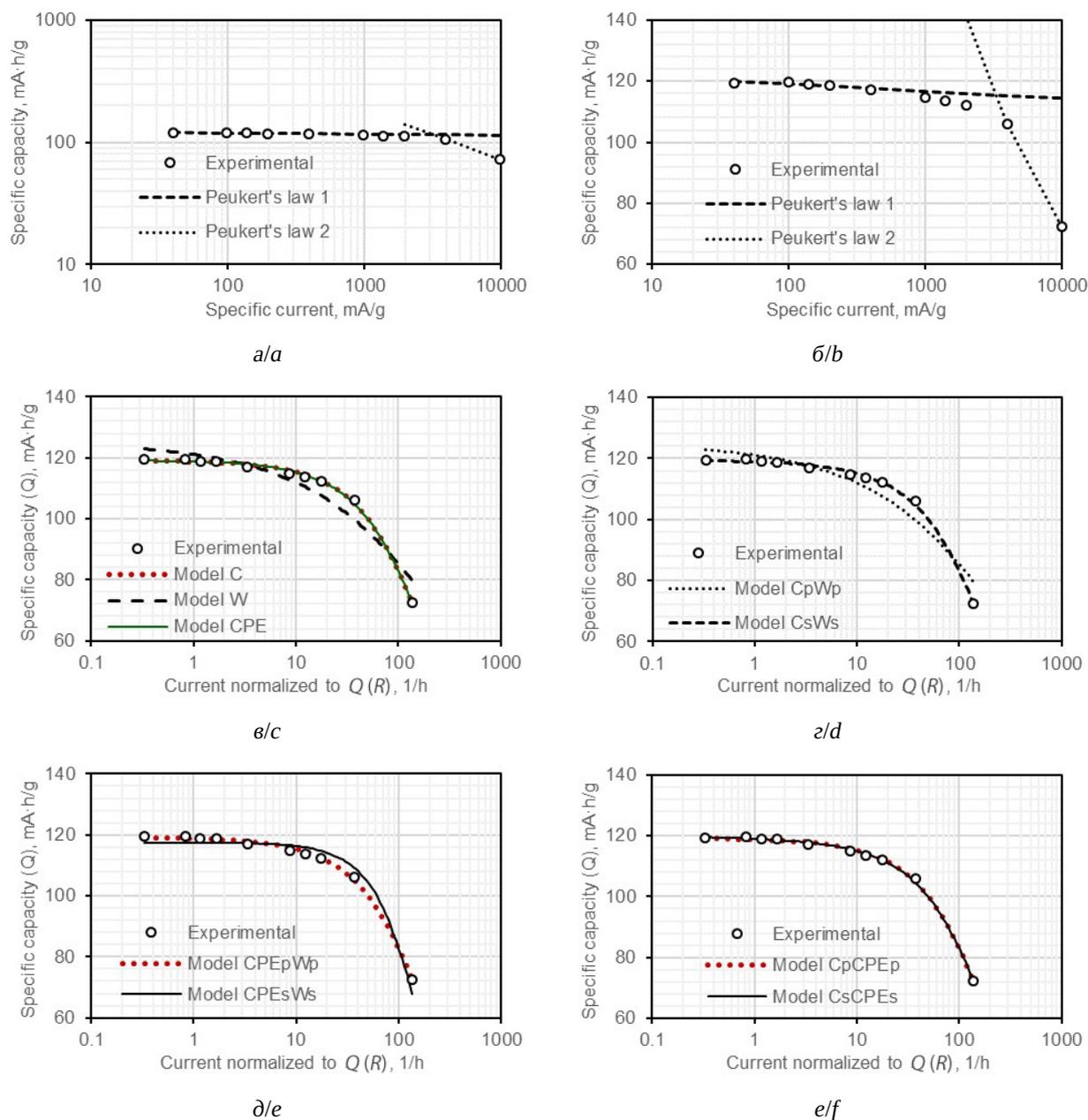


Рис. 1. Результаты аппроксимации экспериментальной зависимости удельной ёмкости электродного материала $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ от тока разряда разными моделями (ток заряда 0.2 C): а, б – представление экспериментальных данных в логарифмических и полулогарифмических координатах с иллюстрацией участков, к которым можно применить модель Пейкерта; в, г, д, е – иллюстрация применимости вероятностных моделей в соответствии с табл. 1–3, а именно: в – моделей C, W, CPE; г – моделей C_pW_p и C_sW_s ; д – моделей CPE_pW_p и CPE_sW_s ; е – моделей C_pCPE_p и C_sCPE_s

Fig. 1. The results of approximation of experimental dependence of the specific capacity of the $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ electrode material on the discharge current by different models (the charge current is 0.2 C): a, b – presentation of the experimental data in logarithmic and semi-logarithmic coordinates, illustrating the areas to which the Peukert's law can be applied; c, d, e, f – Illustration of applicability of the probabilistic models according to Tables 1–3 (c – C, W, CPE models; d – C_pW_p and C_sW_s models; e – CPE_pW_p and CPE_sW_s models; f – C_pCPE_p and C_sCPE_s models)

Таблица 4 / Table 4

Параметры вероятностных моделей, аппроксимирующих экспериментальные зависимости удельной ёмкости $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ от тока разряда, результаты оценки ёмкости и суммы квадратов разностей. Ток заряда равен току разряда

The parameters of the probabilistic models approximating experimental dependences of the specific capacity of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ on the discharge current, the results of estimation of the capacity and the sum of squares of differences. The charge current is the same as the discharge current

Model type (Table 1, 2)	C	W	CPE	$C_p W_p$	$C_s W_s$	$CPE_p W_p$	$CPE_s W_s$	$C_p CPE_p$	$C_s CPE_s$
Model parameters	118.51	126.51	123.89	125.48	125.77	123.89	123.57	123.41	759.60
$Q_0, \text{mA}\cdot\text{h/g}$	–	0.00316	–	0.00303	0.00277	$[1.5\cdot 10^9]$	$[4.8\cdot 10^{-16}]$	–	–
τ_{diff}, h	0.0077	–	–	4.09	0.00023	–	–	4.38	0.00346
τ_{el}, h	–	–	0.590	–	–	0.590	0.621	0.585	0.0479
n_{CPE}	–	–	0.00399	–	–	0.00399	0.00449	0.00387	$[3.6\cdot 10^9]$
τ_{CPE}, h	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Experimental Data ($Q_{theor} = 197.26 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) Calculation Data

I to $Q_{theor}, 1/\text{h}$	$Q, \text{mA}\cdot\text{h/g}$	$R = I$ to $Q, 1/\text{h}$	$Q_{calc}, \text{mA}\cdot\text{h/g}$								
0.1	129.4	0.152	118.37	123.74	122.32	124.14	123.18	122.32	122.22	122.58	128.03
0.2	123.7	0.319	118.22	122.50	121.46	122.75	122.03	121.46	121.44	121.66	124.02
0.5	118.5	0.833	117.75	120.03	119.61	120.01	119.71	119.61	119.72	119.65	118.86
0.7	115.8	1.192	117.42	118.75	118.60	118.66	118.51	118.60	118.75	118.58	116.91
1	114.1	1.729	116.93	117.17	117.31	117.00	117.03	117.31	117.51	117.23	114.85
2	110.0	3.59	115.24	113.05	113.77	112.83	113.15	113.77	114.03	113.62	110.60
5	104.5	9.44	109.90	104.74	106.00	104.57	105.26	106.00	106.20	105.84	103.91
7	101.6	13.6	106.11	100.52	101.77	100.41	101.20	101.77	101.85	101.64	100.77
10	97.9	20.2	100.16	95.21	96.22	95.18	96.06	96.22	96.07	96.14	96.71
20	82.9	47.6	77.95	81.20	80.65	81.35	82.13	80.65	79.65	80.76	83.71
50	0.77	12809	0.60	9.45	5.89	9.55	1.51	5.89	4.87	6.08	0.88
The sum of squares of differences $\sum (Q - Q_{calc})^2$			271.2	150.4	126.0	144.2	74.6	126.0	129.2	121.0	7.3

Примечание. Значения статистически незначимых параметров приведены в квадратных скобках.
 Note. Values of the statistically insignificant parameters are given in square brackets.

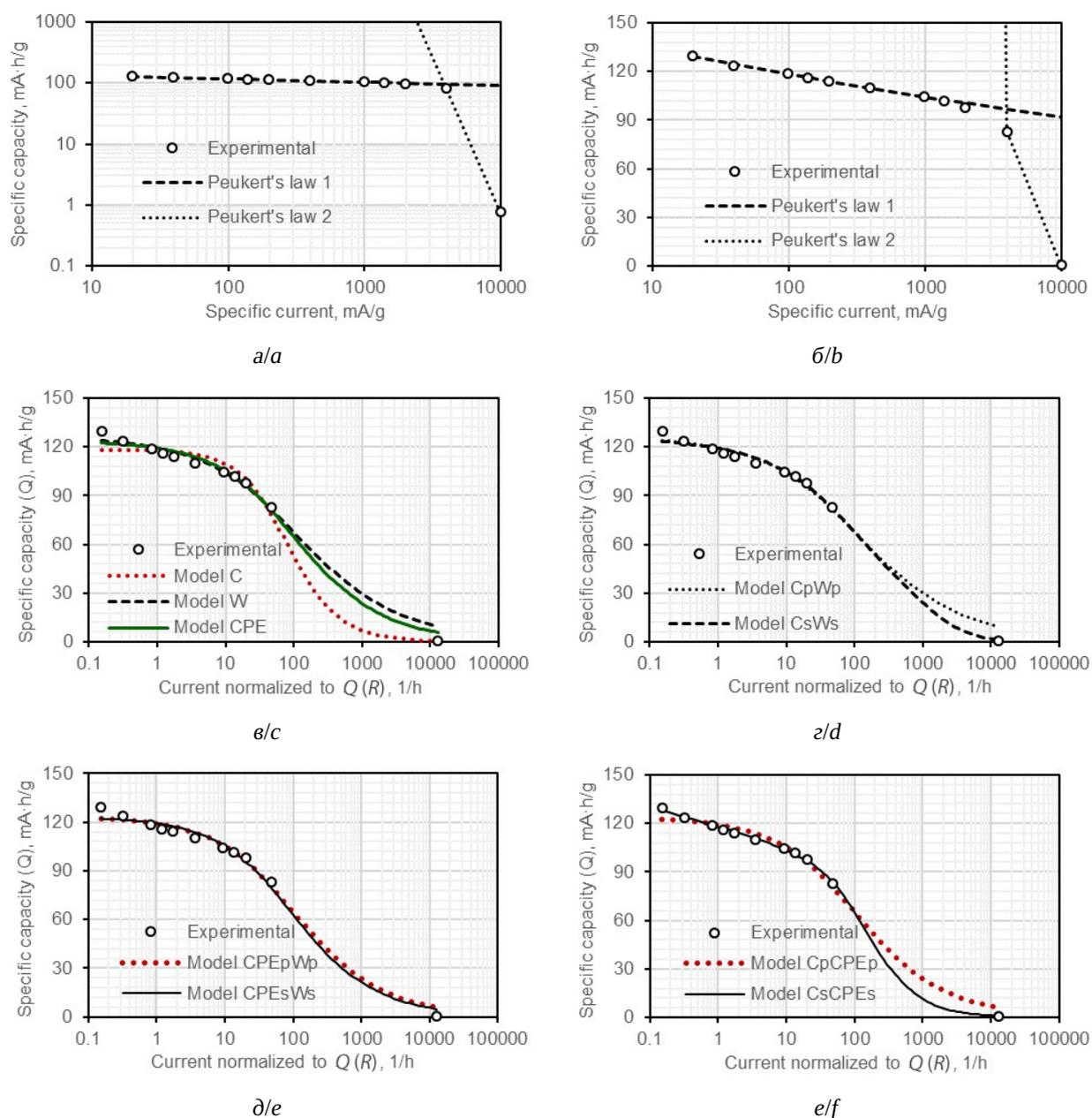


Рис. 2. Результаты аппроксимации экспериментальной зависимости удельной ёмкости электродного материала $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ от тока разряда разными моделями (ток заряда равен току разряда): а, б – представление экспериментальных данных в логарифмических и полулогарифмических координатах с иллюстрацией участков, к которым можно применить модель Пейкерта; в, г, д, е – иллюстрация применимости вероятностных моделей в соответствии с табл. 1–3, а именно: в – моделей C, W, CPE; г – моделей $C_p W_p$ и $C_s W_s$; д – моделей $C_{pE} W_p$ и $C_{pEs} W_s$; е – моделей $C_p CPE_p$ и $C_s CPE_s$

Fig. 2. The results of approximation of experimental dependence of specific capacity of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ electrode material on the discharge current by different models (the charge current is the same as the discharge current.): а, б – presentation of the experimental data in logarithmic and semi-logarithmic coordinates, illustrating the areas to which the Peukert's law can be applied; в, г, д, е – Illustration of the applicability of the probabilistic models according to Tables 1–3 (с – C, W, CPE models; д – $C_p W_p$ and $C_s W_s$ models; е – $C_{pE} W_p$ and $C_{pEs} W_s$ models; ф – $C_p CPE_p$ and $C_s CPE_s$ models)

Таблица 5 / Table 5

Параметры вероятностных моделей, аппроксимирующих экспериментальные зависимости удельной ёмкости $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ от тока разряда, результаты оценки ёмкости и суммы квадратов разностей. Ток заряда равен току разряда

The parameters of the probabilistic models approximating experimental dependences of the specific capacity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ on the discharge current, the results of estimation of the capacity and the sum of squares of differences. The charge current is the same as the discharge current

Model type (Table 1, 2)	C	W	CPE	$C_p W_p$	$C_s W_s$	$CPE_p W_p$	$CPE_s W_s$	$C_p CPE_p$	$C_s CPE_s$
Model parameters	137.90	164.78	148.85	141.69	157.46	144.61	148.85	143.38	148.85
Q_0 , mA·h/g	–	0.0648	–	0.0945	0.0376	0.811	$[4.8 \cdot 10^{-16}]$	–	–
τ_{diff} , h	0.0530	–	–	0.274	0.0073	–	–	1.011	$[6.6 \cdot 10^{-9}]$
τ_{el} , h	–	–	0.691	–	–	0.714	0.691	0.652	0.691
n_{CPE}	–	–	0.0572	–	–	0.0902	0.0572	0.0594	0.0572
τ_{CPE} , h	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Experimental Data ($Q_{theor} = 175.14$ mA·h/g) Calculation Data

I to Q_{theor} , 1/h	Q , mA·h/g	$R = I$ to Q , 1/h	Q_{calc} , mA·h/g								
0.1	141.6	0.124	137.00	150.04	143.99	141.17	146.59	142.85	143.99	142.66	143.99
0.2	142.6	0.246	136.11	144.00	141.03	140.24	142.07	140.82	141.03	141.16	141.04
0.5	135.1	0.648	133.17	131.28	133.57	135.60	132.30	134.30	133.57	134.60	133.58
0.7	128.9	0.951	130.96	124.62	128.95	131.25	126.96	129.73	128.95	129.73	128.95
1	121.6	1.44	127.38	116.35	122.41	123.96	120.04	122.95	122.41	122.66	122.41
2	104.1	3.36	113.43	96.90	103.28	101.22	102.27	102.78	103.28	102.42	103.28
5	56.6	15.5	58.26	60.58	58.12	55.83	61.89	57.44	58.12	57.63	58.11
7	41.0	29.9	35.68	47.26	41.33	41.17	43.58	41.27	41.33	41.40	41.33
10	28.2	62.0	19.02	35.05	27.11	28.97	25.07	27.66	27.11	27.62	27.11
20	10.6	332	3.85	16.56	9.32	12.65	3.69	10.33	9.32	9.98	9.32
The sum of squares of differences $\sum(Q - Q_{calc})^2$			352.9	322.4	16.9	30.9	134.2	10.7	16.9	9.9	16.9

Примечание. Значения статистически незначимых параметров приведены в квадратных скобках.
 Note. Values of the statistically insignificant parameters are given in square brackets.

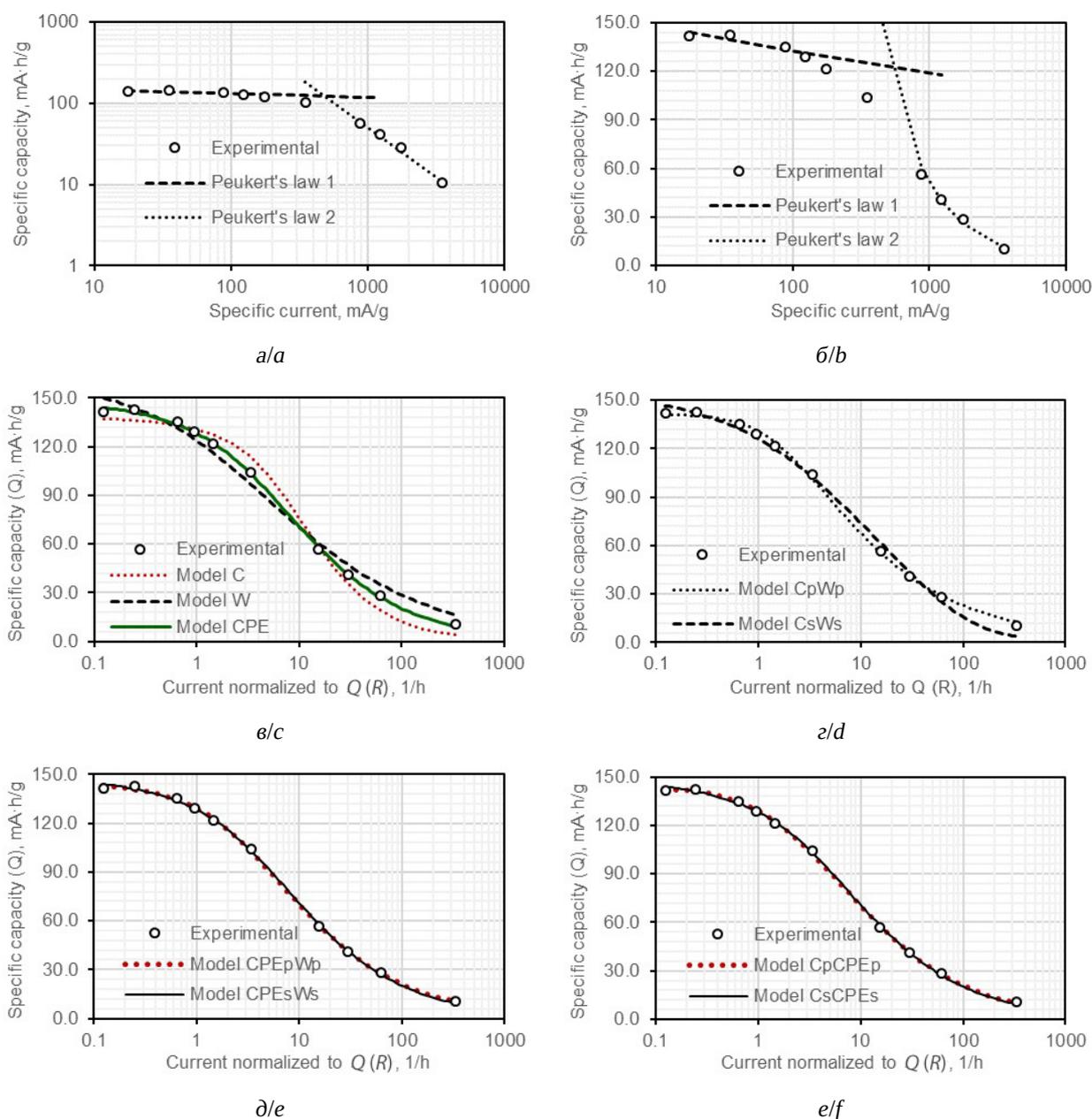


Рис. 3. Результаты аппроксимации экспериментальной зависимости удельной ёмкости электродного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ от тока разряда разными моделями (ток заряда равен току разряда): а, б – представление экспериментальных данных в логарифмических и полулогарифмических координатах с иллюстрацией участков, к которым можно применить модель Пейкерта; в, г, д, е – иллюстрация применимости вероятностных моделей в соответствии с табл. 1–3, а именно: в – моделей C, W, CPE; г – моделей $C_p W_p$ и $C_s W_s$; д – моделей $CPE_p W_p$ и $CPE_s W_s$; е – моделей $C_p CPE_p$ и $C_s CPE_s$

Fig. 3. The results of approximation of experimental dependence of the specific capacity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode material on the discharge current by different models (the charge current is the same as the discharge current.): а, б – presentation of the experimental data in logarithmic and semi-logarithmic coordinates, illustrating the areas to which the Peukert's law can be applied; в, г, д, е – Illustration of the applicability of the probabilistic models according to Tables 1–3 (с – C, W, CPE models; д – $C_p W_p$ and $C_s W_s$ models; е – $CPE_p W_p$ and $CPE_s W_s$ models; ф – $C_p CPE_p$ and $C_s CPE_s$ models)

в целом без учёта его внутренних особенностей.

Идея применения вероятностного подхода изначально рассматривается в других работах, в которых решающая роль отводится морфологии частиц активного материала LiFePO_4 и избранные модели применялись не к электроду, как это осуществляется нами в этой работе, или электрохимической цепи в целом, как мы предполагаем возможным, а к физически малому объёму кристаллита твёрдого электродного материала [26, 27]. Характеристика электрода в целом получается интегрированием соответствующей аналитической зависимости по объёму кристаллитов и суммированием по их трёхмерному распределению. В упомянутых работах модель $C_p W_p$, предполагающая параллельный перенос заряда через двойной электрический слой и с диффузионными ограничениями внутри каждого физически малого объёма кристаллита электродного материала, не объясняет наклон кривой зависимости удельной ёмкости от времени разряда при быстром течении процесса (в области малых времён или больших токов). Применение же модели $C_s W_s$ к физически малому объёму кристаллита электродного материала с последующим интегрированием по объёму кристаллитов и суммированием по их трёхмерному распределению даёт лучшее согласие с экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К зарекомендовавшей себя модели для описания зависимости ёмкости электродного материала химического источника тока или суперконденсатора [22, 23] мы подошли как к функции распределения вероятностей свершения благоприятного события – отдачи или накопления заряда при соответствующей лимитирующей роли диффузии ионов или заряжения/разряжения двойного электрического слоя. Такой взгляд открывает возможность анализировать случаи, в которых нельзя выделить единственную лимитирующую стадию, что актуально для материалов аккумуляторов, способных функционировать в широком диапазоне токовых нагрузок.

Подход предполагает применение ясных эквивалентных схем, включающих конденсаторы, элементы Варбурга, элементы постоянной фазы и, вероятно, других элементов к выстраиванию вероятностной модели для интерпретации токовой зависимости ёмкости электродных материалов. С учётом возможности и более сложных комбинаций элементов в эквивалентных схемах, чем мы рассмотрели в данной работе, подход считаем применимым к моделированию поведения не только отдельного электрода, но и химического источника тока (электрохимической системы) в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. *Potential Benefits of High-Power, High-Capacity Batteries* (January 2020). United States Department of Energy. Washington, DC 20585. Available at: <https://www.energy.gov/oe/downloads/potential-benefits-high-power-high-capacity-batteries-january-2020> (accessed February 01, 2024).

2. Bagotsky V. S. *Fundamentals of Electrochemistry*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2006. 722 p.

3. Biesheuvel P. M., Dykstra J. E. *Introduction to Physics of Electrochemical Processes*. 2020. Available at: <http://www.physicsofelectrochemicalprocesses.com> (accessed February 01, 2024).

4. Biesheuvel P. M., Porada S., Dykstra J. E. The difference between Faradaic and non-Faradaic elec-

trode processes. *arXiv:1809.02930v4* [physics.chem-ph]. Available at: <https://arxiv.org/pdf/1809.02930v4.pdf> (accessed February 01, 2024).

5. Atkins P., De Paula J., Keeler J. *Atkins' physical chemistry*. 11th ed. Oxford University Press, 2017, 928 p.

6. Korovin N. V., Skundin A. M., eds. *Химически источники тока: справочник* [Electrochemical Power Sources: handbook]. Moscow, MEI Publ., 2003. 740 p. (in Russian).

7. Alviev Kh. Kh. The effect of discharge current upon battery capacity. *Electrochemical Energetics*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 225–227 (in Russian).

8. Yazvinskaya N. N., Galushkin D. N., Galushkin N. E. Generalization of Peukert's equation to build practical models of batteries. *Izvestiya vuzov. Severo-kavkazskiy region. Technical Science*, 2019, no. 2, pp. 60–68 (in Russian). <https://doi.org/10.17213/0321-2653-2019-2-60-68>
9. Doyle M., Newman J. Analysis of capacity-rate data for lithium batteries using simplified models of the discharge process. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, vol. 27, pp. 846–856. <https://doi.org/10.1023/A:1018481030499>
10. Lain M. J., Kendrick E. Understanding the limitations of lithium ion batteries at high rates. *Journal of Power Sources*, 2021, vol. 493, article no. 229690. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229690>
11. Heubner C., Schneider M., Michaelis A. Diffusion-Limited C-Rate: A Fundamental Principle Quantifying the Intrinsic Limits of Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, article no. 1902523. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902523>
12. Heubner C., Reuber S., Seeba J., Marcinkowski P., Nikolowski K., Schneider M., Wolter M., Michaelis A. Application-oriented modeling and optimization of tailored Li-ion batteries using the concept of Diffusion Limited C-rate. *Journal of Power Sources*, 2020, vol. 479, article no. 228704. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228704>
13. Heubner C., Nikolowski K., Reuber S., Schneider M., Wolter M., Michaelis A. Recent Insights into Rate Performance Limitations of Li-ion Batteries. *Batteries & Supercaps*, 2020, vol. 4, iss. 2, pp. 268–285. <https://doi.org/10.1002/batt.202000227>
14. Parikh D., Christensen T., Li J. Correlating the influence of porosity, tortuosity, and mass loading on the energy density of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathodes under extreme fast charging (XFC) conditions. *Journal of Power Sources*, 2020, vol. 474, article no. 228601. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228601>
15. Parikh D. *Understanding the Limitations in Battery Components for Improving Energy Density under Extreme Fast Charging (XFC) Conditions*, PhD diss., University of Tennessee, 2021. https://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/6504 (accessed December 16, 2021).
16. Wang F., Tang M. A Quantitative Analytical Model for Predicting and Optimizing the Rate Performance of Battery Cells. *Cell Reports Physical Science*, 2021, vol. 1, no. 9, article no. 100192. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100192>
17. Mayilvahanan K. S., Hui Z., Hu K., Kuang J., McCarthy A. H., Bernard J., Wang L., Takeuchi K. J., Marschilok A. C., Takeuchi E. S., West A. C. Quantifying Uncertainty in Tortuosity Estimates for Porous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, vol. 168, no. 7, article no. 070537. <https://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/ac1316>
18. Weiss M., Ruess R., Kasnatscheew J., Levarovsky Y., Levy N. R., Minnmann P., Stolz L., Waldmann T., Wohlfahrt-Mehrens M., Aurbach D., Winter M., Ein-Eli Y., Janek J. Fast Charging of Lithium-Ion Batteries: A Review of Materials Aspects. *Adv. Energy Mater.*, 2021, vol. 11, article no. 2101126. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101126>
19. 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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based electrode material. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 230, pp. 479–491. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.009>
20. Ushakov A. V., Makhov S. V., Gridina N. A., Ivanishchev A. V., Gamayunova I. M. Rechargeable lithium-ion system based on lithium-vanadium(III) phosphate and lithium titanate and the peculiarity of it functioning. *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*, 2019, vol. 150, pp. 499–509. <https://doi.org/10.1007/s00706-019-2374-4>
21. Kornyshev A. A. Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change? *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, pp. 5545–5557. <https://doi.org/10.1021/jp067857o>
22. O'Hanlon S., McNulty D., Tian R., Coleman J., O'Dwyer C. High Charge and Discharge Rate Limitations in Ordered Macroporous Li-ion Battery Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, article no. 140532. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc6cb>
23. Tian R., Park S.-H., King P. J., Cunningham G., Coelho J., Nicolosi V., Coleman J. N. Quantifying the factors limiting rate performance in battery electrodes. *Nature Communications*, 2019, vol. 10, article no. 1933.
24. Triola M. F., ed. *Elementary statistics technology update*. 12th ed. Pearson, 2016. 840 p.
25. Lvovich V. F. Distributed Impedance Models. In: *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc., 2012. 368 p. <https://doi.org/10.1002/9781118164075>
26. Bobyl A., Nam S.-C., Song J.-H., Ivanishchev A., Ushakov A. Rate Capability of LiFePO_4 Cathodes and the Shape Engineering of Their Anisotropic Crystallites. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2022, vol. 13, pp. 438–452. <https://doi.org/10.33961/jecst.2022.00248>
27. Agafonov D., Bobyl A., Kamzin A., Nashchekin A., Ershenko E., Ushakov A., Kasatkin I., Levitskii V., Trenikhin M., Terukov E. Phase-Homogeneous LiFePO_4 Powders with Crystallites Protected by Ferric-Graphite-Graphene Composite. *Energies*, 2023, vol. 16, no. 3, article no. 1551. <https://doi.org/10.3390/en16031551>

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 76–87

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 76–87

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-76-87>, EDN: TIOUZZ

Научная статья

УДК 541.13

КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ Ni-Mo И Ni-Mo-Co ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

А. А. Гаврилюк[✉], В. Н. Кулешов, С. В. Курочкин, И. И. Ланская, Я. В. Исаев

*Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»
Россия, 111024, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14*

Гаврилюк Андрей Александрович, аспирант, andre.korvin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1972-9198>

Кулешов Владимир Николаевич, доцент, кандидат технических наук, ghanaman@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9484-2385>

Курочкин Семен Васильевич, кандидат технических наук, kurochkinsv@mpei.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3617-6812>

Ланская Ирина Игоревна, доцент, кандидат технических наук, lanskayaii@mpei.ru

Исаев Ярослав Владимирович, студент, isaevyv@mpei.ru

Аннотация. В настоящее время большое количество работ по тематике щелочного электролиза воды проводится с целью снижения энергозатрат для реакции выделения водорода и реакции выделения кислорода. Данная работа посвящена способам формирования высокодисперсного композитного покрытия на поверхности пеноникеля и методикам формирования би- и трехкомпонентных каталитических сплавов на основе молибдена методом гальванического электроосаждения. В ходе изучения образцов был произведен морфологический и элементный анализ, а также получены показатели активности синтезированных высокоэффективных каталитических покрытий.

Ключевые слова: щелочной электролиз воды, электрокатализаторы, электроосаждение

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSWF-2023-0014 (Соглашение № 075-03-2023-383 от 18 января 2023 г.) в сфере научной деятельности на 2023–2025 гг.

Для цитирования: Гаврилюк А. А., Кулешов В. Н., Курочкин С. В., Ланская И. И., Исаев Я. В. Композитные каталитические сплавы Ni-Mo и Ni-Mo-Co для щелочного электролиза воды // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 76–87. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-76-87>, EDN: TIOUZZ

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

Article

Ni-Mo and Ni-Mo-Co composite catalytic alloys for alkaline water electrolysis

A. A. Gavriljuk[✉], V. N. Kuleshov, S. V. Kurochkin, I. I. Lanskaya, Ya. V. Isaev

*Moscow Power Engineering Institute
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111024, Russia*

Andrew A. Gavriljuk, andre.korvin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1972-9198>

Vladimir N. Kuleshov, ghanaman@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9484-2385>

Semyon V. Kurochkin, kurochkinsv@mpei.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3617-6812>

Irina I. Lanskaya, lanskayaii@mpei.ru

Yaroslav V. Isaev, isaevyv@mpei.ru

Abstract. Currently, a large number of studies on alkaline water electrolysis are being carried out with the aim of reducing the specific energy costs for the hydrogen evolution reaction and the oxygen evolution

reaction. This work is devoted to the methods of synthesis of highly dispersed composite coating on the surface of nickel foam and the methods of the formation of bi- and ternary catalytic alloys based on molybdenum using electrochemical deposition. During the study of the samples morphological and element-by-element analyses were carried out and the activity indicators of the synthesized highly effective catalytic coatings were obtained.

Keywords: alkaline water electrolysis, electrocatalysts, electrodeposition

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Assignment No. FSWF-2023-0014 (Agreement No. 075-03-2023-383 dated January 18, 2023) in the field of scientific activity for 2023–2025.

For citation: Gavrilyuk A. A., Kuleshov V. N., Kurochkin S. V., Lanskaya I. I., Isaev Ya. V. Ni-Mo and Ni-Mo-Co composite catalytic alloys for alkaline water electrolysis. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 76–87 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-76-87>, EDN: TIOUZL

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

ВВЕДЕНИЕ

В мире с каждым годом возрастает потребность в развитии водородной энергетики, обусловленная увеличением мировых производственных мощностей, а также стремлением к декарбонизации энергетического сектора. Электролизный водород применяется в отраслях промышленности, требующих использование газов высокой частоты >99.5%. На сегодняшний день существуют две основные технологии получения чистого водорода электрохимическим методом: щелочная (около 60% мирового рынка) и твердополимерная (более 30%). Эти технологии в последние годы конкурируют между собой на рынке и имеют свои преимущества и недостатки [1].

Щелочные электролизеры воды (ЩЭВ) в отличие от твердополимерных электролизеров воды (ТПЭВ) обладают более продолжительным ресурсом работы, а также требуют более низких капиталовложений, так как не имеют в своей конструкции дорогостоящих титановых электродов и катализаторов на основе металлов платиновой группы.

Одним из основных направлений интенсификации ЩЭВ является разработка высокоактивных электродов на основе никеля. Наибольший интерес представляют спеченные никелевые электроды, никелевые-поверхностно-скелетные катализаторы (Ni-ПСК) и никель Ренея, с нанесенными на них различными способами каталитическими покрытиями [2].

В работе [3] проведено исследование каталитического сплава Ni-Mo, полученного из аммиачно-цитратного электролита, на металлических пластинах в качестве электродов для щелочного электролиза воды. По результатам работы был сделан вывод о том, что механизм реакции выделения водорода (РВВ) Фольмера – Тафеля является приоритетным для данного сплава в 1М КОН. Авторы другой работы [4] получили никель-молибден-кобальтовый сплав на плетеном никелевом электроде методом электроосаждения из схожего состава электролита и доказали термическую стабильность и эффективность данного сплава по отношению к РВВ в щелочной среде. Известны работы по изучению каталитических свойств Ni-Mo сплавов в качестве бифункциональных катализаторов, однако все показатели активности измеряются вне рабочих плотностей тока промышленных щелочных электролизеров воды [5–7].

Целью данной работы является усовершенствование поверхности никелевой пены микропорошком никеля и получение поверхностного каталитического покрытия Ni-Mo-Co гальваническим методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы для электродов была использована никелевая пена (NiFoam) толщиной 1.5 мм с содержанием Ni > 99.8 %, пористостью 95–97%. При подготовке к электрохимическому осаждению ка-

талитических слоев образцы обезжиривали в ацетоне, после чего подвергали химическому травлению в соляной и азотной кислоте при интенсивном перемешивании в течение 5 минут. Синтез гальваническим методом проходил в два этапа, во время которых сначала развивалась структура электродов, после чего наносился катализатор Ni-Mo или Ni-Mo-Co. Все опыты проводились в ванне Уоттса, состоящей из двух, расположенных плоскопараллельно никелевых пластин площадью 15 см², подключенных к внешнему источнику постоянного тока в качестве анодов, погруженных в цилиндрическую гальваническую ванну объемом 150 мл. В собранную установку помещался электрод, подключенный в качестве катода, на расстоянии 2 см от анодов.

Электроосаждение коммерчески доступного никелевого микропорошка ПНК-ОТ2 (ООО «Особо чистые вещества», Россия) проходило в электролите следующего состава: NiCl₂ – 200 г/дм³, H₃BO₃ – 26.6 г/дм³, ПНК – 80 г/дм³ с pH 3.3. Плотность тока на электродах поддерживалась на уровне 50 мА/см² в течение 500 минут и 500 мА/см² в течение последующих 10 минут. На протяжении всего процесса осаждения порошка электролит перемешивался барботированием для препятствия оседанию порошка на дно ванны. После процесса электроосаждения электрод выдерживали в электролите в течение 5 минут, затем трижды промывали в дистиллированной воде.

Вторым этапом проводили нанесение каталитического слоя на электроосажденный никелевый порошок. Процесс нанесения осуществлялся в гальванической ванне по описанной выше методике. Известно, что самостоятельно молибден гальванически не осаждается из водных электролитов, но может быть соосажден из гальванических ванн на основе солей металлов группы железа, поэтому было принято решение его совместного осаждения с никелем [8]. Были использованы четыре различных электролита (Э1–Э4), составы которых представлены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Составы электролитов, используемые для электроосаждения каталитических сплавов

Electrolyte compositions used for electrodeposition of catalytic alloys

Реактив	Концентрация, г/дм ³			
	Э1	Э2	Э3	Э4
NiSO ₄	139	139	139	139
NiCl ₂	20	20	–	–
Na ₂ MoO ₄	5.8	5.8	5.8	5.8
H ₃ BO ₃	–	–	33.3	33.3
KNaC ₄ H ₄ O ₆	–	33.3	–	–
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	33.3	–	–	–
CoSO ₄	–	–	–	133.3

В первых двух случаях (Э1 и Э2) электролит подщелачивали с помощью NH₃ до pH 10–10.5. При электроосаждении молибдена Э3 электролит подкисляли соляной кислотой HCl до pH 3.3–3.5. Плотность тока во всех трех случаях поддерживали на уровне 25 мА/см² в течение 60 минут при температуре 25°C. Совместное одностадийное осаждение сплава никель-молибден-кобальт проводили в электролите Э4 с рабочей плотностью тока 50 мА/см² и pH 2.8 в течение 60 мин.

Микрофотографии и состав образцов определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра HitachiTM4000 Plus (Япония) и Quantax 75 Bruker (Германия) соответственно. Электрохимические показатели активности полученных электродов исследовали в трехэлектродной ячейке с платиновой пластиной площадью 0.5 см² и толщиной 0.5 мм в качестве вспомогательного электрода и ртутно-оксидным электродом в качестве электрода сравнения. Все измерения проводили при температуре 25°C в 6М растворе КОН с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Россия). При исследовании циклических вольтамперометрических кривых максимум и минимум потенциала подстраивали индивидуально в зависимости от активности электрода и варьировали в диапазоне 700–1100

и $-1400 \dots -1250$ мВ соответственно. Скорость развертки 100 мВ/с. Во время получения гальванодинамических кривых плотность тока варьировали в диапазоне от 0 до 1000 мА/см² со скоростью развертки 25 мА/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе экспериментов по дополнительному развитию поверхности электродов путем гальванического электроосаждения микропорошка, были получены образцы никелевых электродов с высокодисперс-

ной структурой (далее NiFoam + ПНК), продемонстрированные на рис. 1.

Стоит отметить, что эффективность электроосаждения никелевого порошка коррелирует с рН электролита так же, как и осаждение чистого никеля из растворов солей. Ввиду того, что оптимальным рН для гальванического осаждения Ni из водных электролитов является показатель в пределах $3.5-4.5$, во время процесса нанесения микропорошка велось подкисление с помощью HCl, так как водородный показатель электролита постепенно сдвигается в сторону нейтральных показателей.

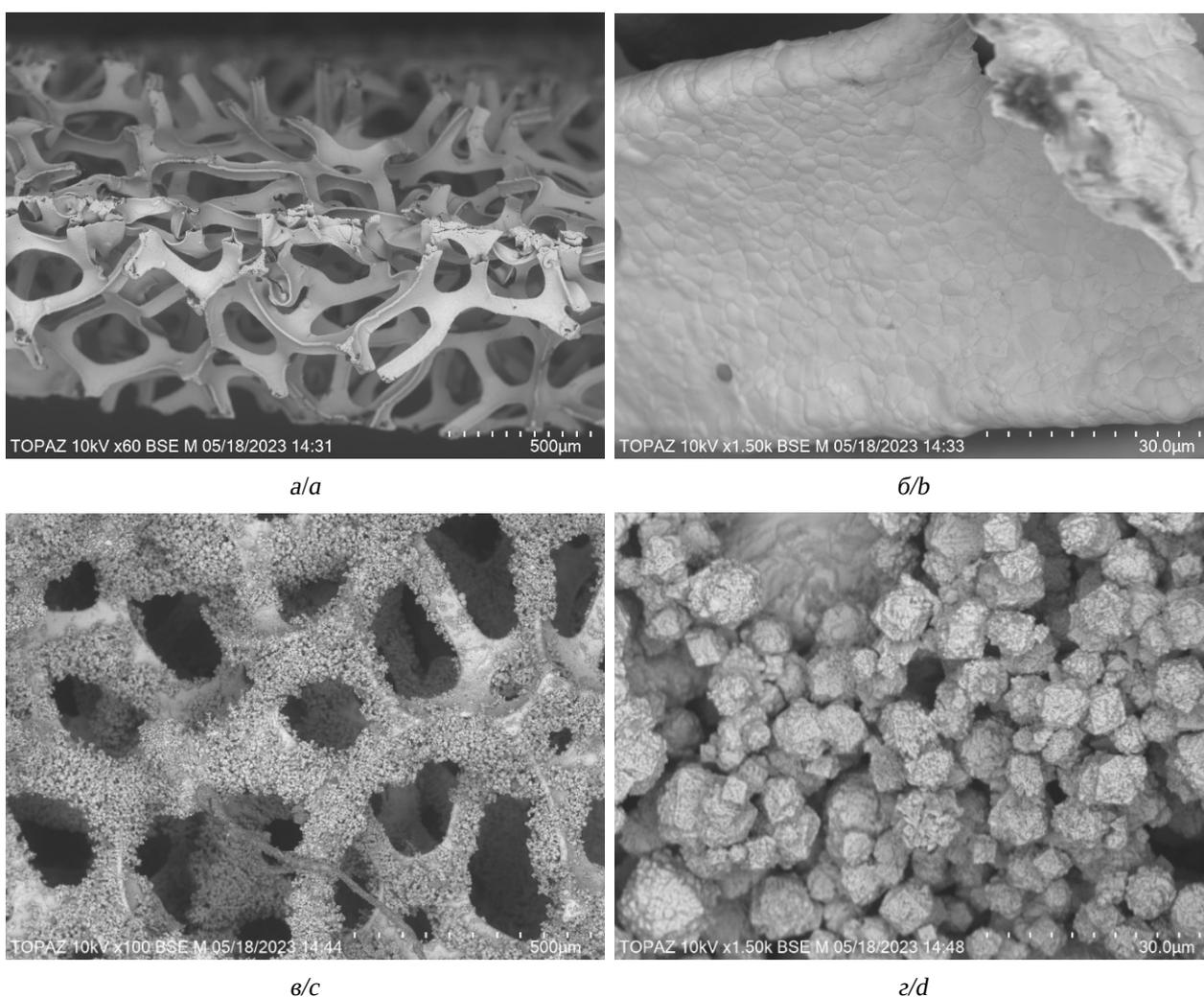


Рис. 1. Микрофотографии электродов из пеноникеля (а, б) и электродов из пеноникеля с нанесенным никелевым микропорошком ПНК электрохимическим методом (в, г)

Fig. 1. Microphotographs of nickel foam electrodes (a, b) and nickel foam electrodes coated with nickel PNC micropowder by the electrochemical method (c, d)

Микрофотографии демонстрируют высокоразвитую структуру электроосажденного никелевого порошка, равномерно распределенного по всей поверхности образца, в том числе и в глубине электрода (рис. 1, в). Агломерированные частицы порошка, которые имеют на своей поверхности дополнительный слой никеля, полученные при таком типе нанесения, имеют радиус ~5–7 мкм.

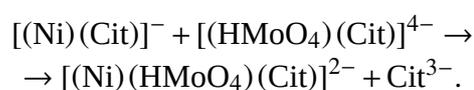
В ходе дальнейшей работы были синтезированы образцы, полученные путем электроосаждения сплава Ni-Mo из электролитов Э1, Э2 и Э3. Образцы, полученные из электролитов Э1 и Э2, продемонстрировали схожую морфологию поверхности, где можно наблюдать образование шероховатого микрослоя сплава Ni-Mo. Анализ состава и микрофотографии данных образцов представлены на рис. 2.

В ходе энергодисперсионного спектрометрического анализа поверхности полученных электродов было выявлено наличие молибдена (пик 2.2–2.3 КэВ), количественный анализ образцов показал, что его содержание в покрытии составляет 2.5 мас.% для электролита Э1 и 2.3 мас.% для электролита Э2. Таким образом была выявлена возможность эффективного электроосаждения сплава Ni-Mo не только из цитратного электролита, но и раствора с сегнетовой солью, выступающей в роли комплексообразователя.

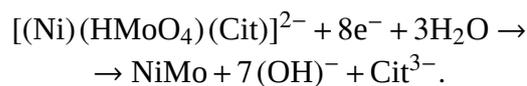
Электрод, полученный при осаждении из электролита Э3, имеет наибольшее массовое содержание Mo в составе поверхностного слоя (~9.87% от мас.). Наличие характерной потрескавшейся структуры объясняется отсутствием соответствующих агентов в электролите, традиционно используемых в цитратных электролитах для смачивания, например $C_7H_5NO_3S$. В данной работе это было сделано умышленно для увеличения количества потенциальных активных центров на поверхности электрода за счет межслойного пространства.

Морфологические особенности структур сплавов в первую очередь можно свя-

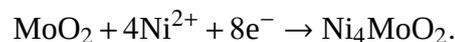
зать с разными механизмами разряда ионов на поверхности электрода. В электролитах в присутствии аммиака и комплексообразователей активным ионом выступает MoO_4^{2-} , образующий сложные комплексы с полиоксометаллами, в то время как в кислых средах процесс электроосаждения происходит, в свою очередь, за счет ионов $Mo_7O_{24}^{6-}$. В цитратном электролите образуются именно комплексы $[(HMoO_4)(Cit)]^{4-}$, которые реагируют с соответствующими комплексами никеля $[(Ni)(Cit)]^-$ по следующей реакции [9]:



Далее на поверхности катода происходит восстановление комплекса-прекурсора с образованием сплава Ni-Mo:



В то же время возможен и альтернативный механизм с образованием Ni_4MoO_2 :



Поляризационные кривые в полулогарифмических координатах для процессов выделения водорода и кислорода продемонстрированы на рис. 3.

При рассмотрении поляризационных кривых удобно будет выделить на всем диапазоне рабочих плотностей тока три характерные точки, а именно 250, 550, 1000 mA/cm^2 (2.39, 2.74, 3.0 в логарифмической шкале), которые отвечают значениям низкоэффективных электролизеров, либо работе установки не на полную мощность; рабочей плотности тока современных ЦЭВ; рабочей плотности тока разрабатываемых электролизеров воды соответственно.

Из рис. 3 видно, что поляризационные кривые в катодной области при низких плотностях тока демонстрируют схожие значения для всех трех электродов, однако уже при средних значениях наименьшим значением перенапряжения выделяется образец,

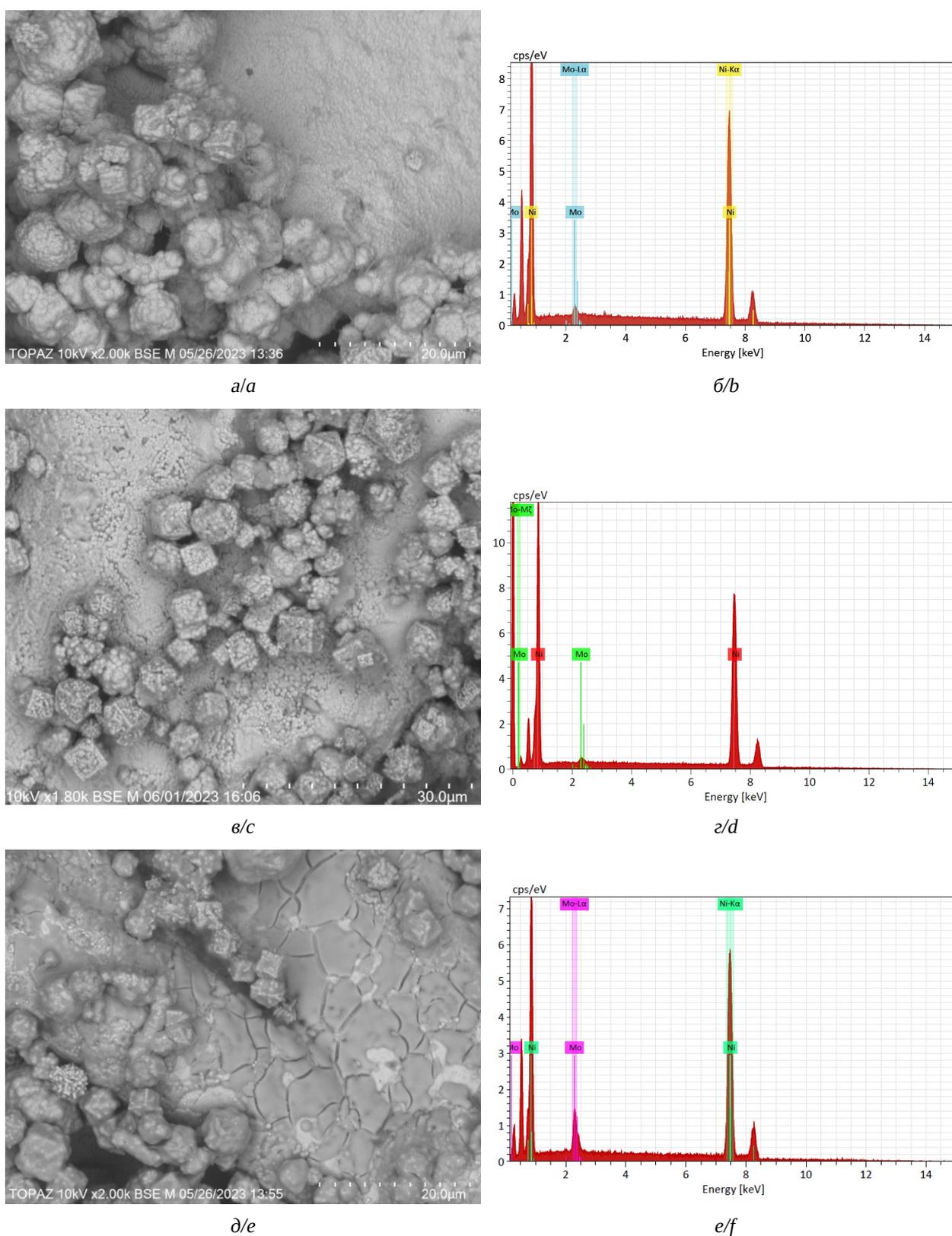


Рис. 2. Микрофотографии и энергодисперсионные рентгеновские спектры электродов с нанесенным никелевым микропорошком ПНК и бикомпонентным каталитическим сплавом Ni-Mo, полученные из электролитов Э1 (а, б); Э2 (в, г), Э3 (д, е) (цвет онлайн)

Fig. 2. Microphotographs and energy dispersive X-ray spectrum of electrodes coated with nickel micropowder PNC and bicomponent Ni-Mo catalytic alloy, obtained from the electrolyte E1 (a, b); E2 (c, d), E3 (e, f) (color online)

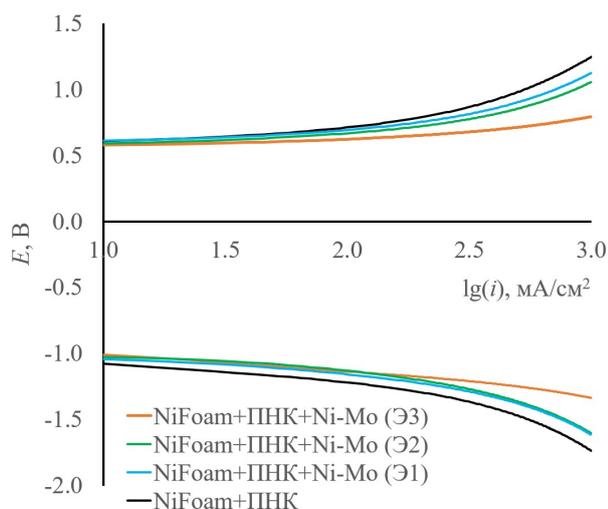


Рис. 3. Поляризационные кривые процессов выделения кислорода и водорода на электродах с различными каталитическими покрытиями Ni-Mo, полученными из электролитов Э1, Э2, Э3. Электролит – 6М KOH, $t = 25^{\circ}\text{C}$ (цвет онлайн)

Fig. 3. Polarization curves of the processes of oxygen and hydrogen evolution on electrodes with various Ni-Mo catalytic coatings obtained from electrolytes E1, E2, E3. Electrolyte – 6M KOH, $t = 25^{\circ}\text{C}$ (color online)

полученный из электролита Э3 (табл. 2), в то время как электроды Э1 и Э2 обладают сравнительно близкими значениями. В анодной области образец Э3 также имеет наименьшее перенапряжение среди исследуемых образцов, а значения перенапряжения для электродов Э1 и Э2 достаточно сильно отличаются друг от друга, вплоть до 69 мВ (табл. 3).

Циклические вольтамперограммы для исследуемых электродов представлены на рис. 4. Из полученных данных следует, что вид полученных кривых имеет схожий вид с кривой, полученной на никелевом электроде, что говорит о превалирующем эффекте никеля на электрохимические процессы на поверхности электродов, модифицированных молибденом. Во II четверти на никелевых электродах обычно наблюдаются два пика, отвечающих за десорбцию водорода и образование первичного α -оксида, однако циклограммы, полученные *in situ*, демонстрируют только один пик в районе минус 600 мВ, отвечающий за диффузионную десорбцию водорода, что может быть

Таблица 2 / Table 2

Значения перенапряжения процесса выделения водорода на электродах, полученными из электролитов Э1, Э2, Э3 относительно NiFoam + ПНК

Overvoltage values of the hydrogen evolution process on the electrodes obtained from the electrolytes E1, E2 and E3 relative to NiFoam + PNC

Плотность тока, mA/cm^2	Значения перенапряжения, мВ		
	Э1	Э2	Э3
250	72	92,7	131,7
550	96.6	110.5	240.3
1000	121.3	133.8	401.7

Таблица 3 / Table 3

Значения перенапряжения процесса выделения кислорода на электродах, полученными из электролитов Э1, Э2, Э3 относительно NiFoam + ПНК

Overvoltage values of the oxygen evolution process on the electrodes obtained from the electrolytes E1, E2 and E3 relative to NiFoam + PNC

Плотность тока, mA/cm^2	Значения перенапряжения, мВ		
	Э1	Э2	Э3
250	42	76,1	156,1
550	83.4	133.8	287.3
1000	121.7	190.8	452.5

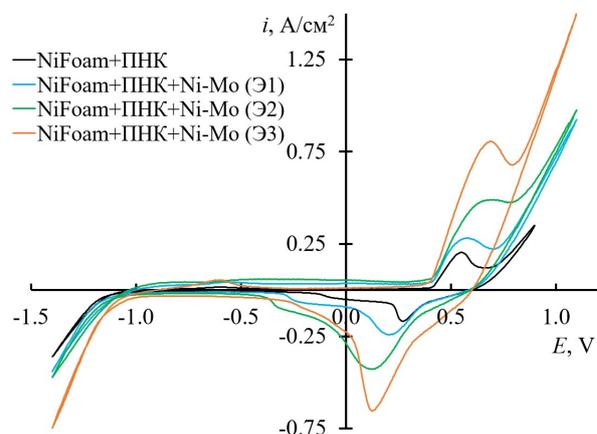


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы образцов электродов с каталитическим сплавом Ni-Mo; $t = 23^{\circ}\text{C}$. Электролит – 6М KOH (цвет онлайн)

Fig. 4. Cyclic voltammograms of the samples of the electrodes with Ni-Mo catalytic alloy; $t = 23^{\circ}\text{C}$. Electrolyte – 6M KOH (color online)

связано с быстрой скоростью выделения водорода и смещением пика образования оксида в сторону более низких потенциалов [10].

Наибольшую емкость образования на этом участке демонстрирует образец, полученный из электролита Э3. Увеличение содержания молибдена в сплаве коррелирует со сдвигом анодного пика образования β -оксида в сторону более положительных потенциалов, вплоть до 695 мВ для 10% сод. Мо, а катодного пика восстановления оксидов – в сторону более отрицательных значений – вплоть до 130 мВ для Э3. Параллельно протекающие окислительно-восстановительные реакции Mo^{4+} и Mo^{6+} , интенсифицирующиеся с ростом содержания молибдена, могут быть причиной роста пиков I и IV четверти с ростом содержания молибдена в сплаве.

Учитывая характер роста пиков образования оксидных пленок I и II четверти, а также участков их восстановления в III и IV четвертях, можно предположить высокую обратимость протекания окислительно-восстановительных процессов на поверхности синтезированного каталитического покрытия [11].

Состав полученных электродов Ni-Mo-Co (рис. 5) демонстрирует массовое содержание никеля 28.91 мас.%, молибдена 51.78 мас.% и кобальта 10.19 мас.%. Стоит отметить резко возросшую эффективность нанесения молибдена в данном трехкомпонентном сплаве, которая скорее всего связана со сдвигом потенциала осаждения, необходимого для протекания процесса электролиза, при котором совместно осаждается сплав Ni-Mo-Co. Для дополнительной качественной оценки полученного сплава проведено элементарное картирование на предмет распределения никеля, молибдена и кобальта на поверхности образца (рис. 5).

На рис. 6 представлена поляризационная кривая электрода с каталитическим покрытием Ni-Mo-Co, полученная из электролита Э4, а также для качественного сравнения приведены поляризационные кривые электродов с микропорошком NiFoam + ПНК и с каталитическим покрытием на основе Ni-Mo (Э3), которая демонстрирует наилучшую каталитическую активность по отношению к реакции выделения водорода при средних и высоких плотностях то-

ка. При крайне низких плотностях тока значения перенапряжения выделения водорода на образце с покрытием Ni-Mo-Co выше на 25–35 мВ по сравнению с NiFoam + ПНК + Мо, однако они лежат вне зоны рабочих плотностей тока электролизеров. Для сравнительной оценки полученных результатов на рис. 6 также приведена поляризационная кривая для электрода с каталитическим сплавом NiFoam + ПНК + Ni-Co с массовым содержанием кобальта 15.79 мас.%, полученным гальваническим методом. Видно, что для образца, полученного из электролита Э4, наблюдается снижение перенапряжения от 30 мВ при низких и до 59 мВ при высоких плотностях тока. Таким образом, можно заметить наилучшую активность по отношению к реакции выделения кислорода у образца с Ni-Mo-Co покрытием по сравнению с бикомпонентными катализаторами, что может говорить о синергетическом эффекте данного сплава.

На рис. 7 приведены для сравнения циклические вольтамперограммы для электрода, полученного из электролита Э4, электрода NiFoam + ПНК + Ni-Co, имеющего в поверхностном сплаве помимо Ni кобальт, и электрода, полученного из раствора Э4, содержащего Мо. У образца Ni-Mo (Э3) и Ni-Co пик II четверти и плато, следующее за ним, имеют одинаковое поведение и схожие значения, однако в I четверти рост образования многослойного фазового оксида начинается «раньше», т. е. при меньших значениях потенциала. В то время как в IV четверти у электрода с молибденом наблюдается только один пик, а у электрода с кобальтом Ni-Co имеются два пика, отвечающие за восстановление образованных оксидов, после которых следует более плавный переход на плато, ведущее к участку, отвечающему за адсорбцию водорода.

У трехкомпонентного сплава Ni-Mo-Co (Э4), в свою очередь, при –595 мВ можно заметить наибольший пик в II четверти. Учитывая, что этот пик относят к двум процессам – десорбции водорода и образованию

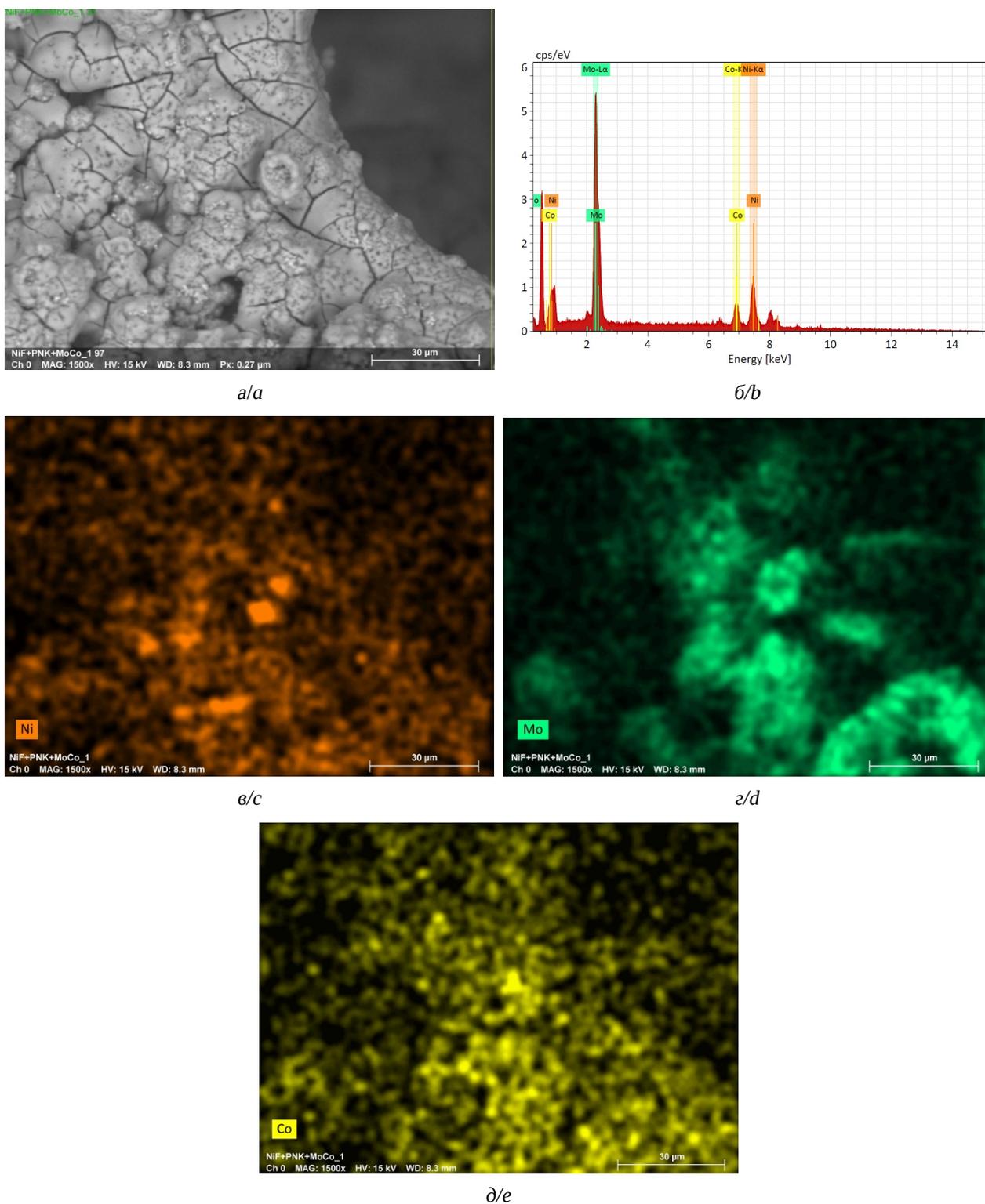


Рис. 5. Пеноникелевый электрод с ПНК и Ni-Mo-Co каталитическим сплавом: микрофотография поверхности (а), энергодисперсионный рентгеновский спектр (б), элементарное картирование поверхности электрода по Ni (в), Mo (г), Co (д) (цвет онлайн)

Fig. 5. Nickel foam electrode with PNC and Ni-Mo-Co catalytic alloy: microphotograph of the surface (a), energy-dispersive X-ray spectrum (b), elementary mapping of the electrode surface by Ni (c), Mo (d) and Co (e) (color online)

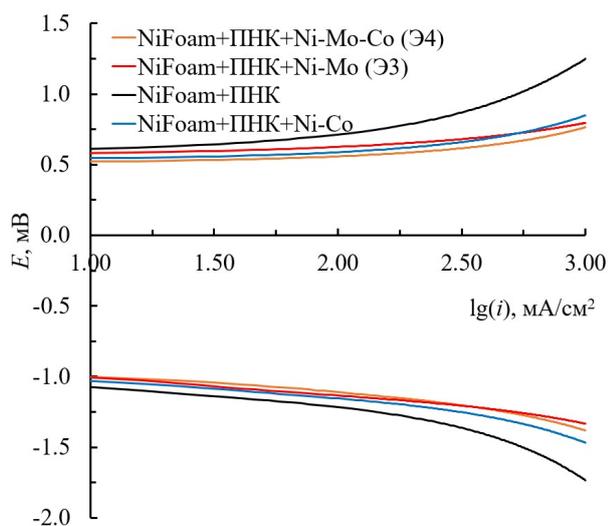


Рис. 6. Поляризационные кривые электродов с каталитическими сплавами Ni-Mo-Co, Ni-Co и Ni-Mo; 25°C; электролит – 6M KOH (цвет онлайн)

Fig. 6. Polarization curves of the electrodes with Ni-Mo-Co, Ni-Co, and Ni-Mo catalytic alloys; 25°C. electrolyte – 6M KOH (color online)

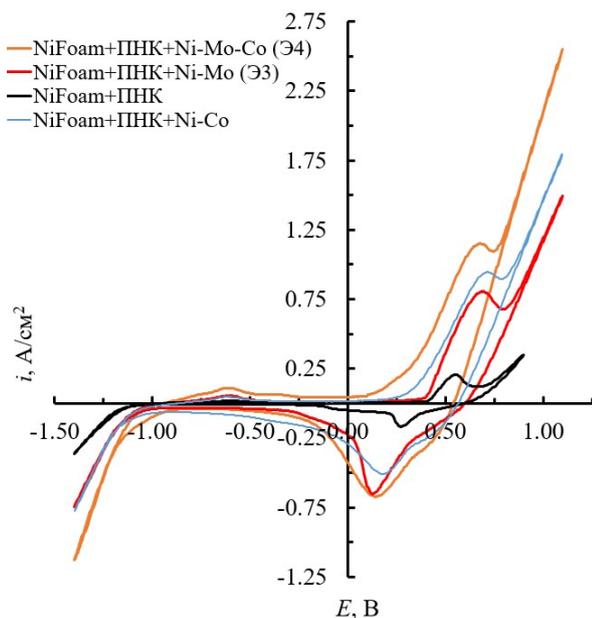


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы образцов электродов с каталитическими сплавами; $t = 25^\circ\text{C}$, электролит – 6M KOH (цвет онлайн)

Fig. 7. Cyclic voltammograms of the samples of the electrodes with catalytic alloys; $t = 25^\circ\text{C}$, electrolyte – 6M KOH (color online)

α -оксидов, а также что данный электрод показал большее значение снижения перенапряжения относительно электрода, полученного из электрода Э3 с молибденом, можно

предположить, что наибольшая интегральная площадь под кривой электрода у NiF + Mo + Co в данном диапазоне демонстрирует именно активность реакции выделения кислорода. В то же время у данного электрода наблюдается наибольший сдвиг в сторону отрицательных потенциалов при образовании β -оксида. У электрода Э3 со сплавом Ni-Mo наблюдается только один пик, а у Э4 присутствуют два пика в IV четверти, отвечающие за восстановление образованных оксидов при 0.125 В и 0.429 В, что также коррелирует с высокой активностью по отношению к реакции выделения кислорода для данного образца. Явного пика, отвечающего за адсорбцию водорода, на участке от -0.846 В до -1.17 В в III четверти у образцов не наблюдается, в то же время у электродов, выходящих на этот участок через плато при меньших значениях плотности тока, наблюдается наибольшая активность. Это может быть связано с остаточной оксидной пленкой на поверхности электрода, на восстановление которой требуется большее количество тока, в связи с чем, при соответствующих потенциалах, процесс адсорбции водорода затрудняется из-за недостаточного количества вакантных мест сорбции на поверхности катализаторов [12].

Резюмируя полученные показатели активности электродов, стоит отметить хорошую каталитическую активность в анодной области образца, полученного из электролита Э4. В катодной области при плотностях тока больше 250 mA/cm^2 электрод начинает уступать в эффективности образцу Э3, вплоть до 48.8 mV при 1000 mA/cm^2 .

ВЫВОДЫ

В настоящей работе было проведено исследование способов формирования каталитических слоев Ni-Mo из кислого и аммиачно-цитратных электролитов. Наибольшее содержание, коррелирующее с наибольшей каталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода, было получено у образца Э3 со снижением перена-

пряжения на 287.3 мВ при рабочей плотности тока 550 мА/см², соотносящейся с рабочими плотностями тока современных щелочных электролизеров воды. Было получено снижение перенапряжения реакции выделения кислорода у электрода с Ni-Mo-Co (Э4) покрытием относительно электрода без

каталитического покрытия на 451 мВ при 1000 мА/см² и 187 мВ при 550 мА/см². Также косвенно доказан синергетический эффект молибдена и кобальта в сплаве образца Э4 при сравнении с бикомпонентными каталитическими сплавами никель-молибден и никель-кобальт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pengcheng Zhao, Jingang Wang, Wei He, Liming Sun, Yun Li. Alkaline zero gap bipolar water electrolyzer for hydrogen production with independent fluid path // *Energy Reports*. 2022. Vol. 9, № 10. P. 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.egyр.2023.05.135>
2. Коровин Н. В., Козлова Н. И., Савельева О. Н., Лапшина Т. В. Московский ордена Ленина энергетический институт. Авторское свидетельство № 715646 СССР, МПК С25В 11/03. Способ изготовления пористого электрода для электрохимических процессов: № 2558425 ; Заявл. 23.12.77 ; Опубл. 15.02.80 ; Бюль. № 6. 2 с.
3. Sandhya Shetty, M. Mohamed Jaffer Sadiq, D. Krishna Bhat, A. Chitharanjan Hegde. Electrodeposition and characterization of Ni-Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017. Vol. 796. P. 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.002>
4. Chonglun Fan, D. L. Piron, P. Paradis. Hydrogen evolution on electrodeposited nickel-cobalt-molybdenum in alkaline water electrolysis // *Electrochimica Acta*. 1994. Vol. 39, № 18. P. 2715–2722. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00263-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00263-0)
5. Gao M. Y., Yang C., Zhang Q. B., Zeng J. R., Li X. T., Hua Y. X., Xu C. Y., Dong P. Facile electrochemical preparation of self-supported porous Ni-Mo alloy microsphere films as efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. Iss. 17. P. 5797–5805. <https://doi.org/10.1039/C6TA10812A>
6. Huan Liu, Daozhang Liu, Xu Cheng, Zhangsheng Hua, Shiwei He. One-step electrodeposition of Ni-Mo electrode with column-pyramid hierarchical structure for highly-efficient hydrogen evolution // *Materials & Design*. 2022. Vol. 224. Article number 111427. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111427>
7. Qing Han, Shuang Cui, Nianwen Pu, Jianshe Chen, Kuiren Liu, Xujun Wei. A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, iss. 11. P. 5194–5201. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.093>
8. Beltowska-Legman E., Indyka P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths // *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520, iss. 6. P. 2046–2051. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.024>
9. Allam M., Benaicha M., Dakhouche A. Electrodeposition and characterization of NiMoW alloy as electrode material for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 43, iss. 6. P. 3394–3405. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.012>
10. Jaksic M., Brun J., Johansen B., Tunold R. Some specific potentiodynamic features of nickel electrodes in alkaline aqueous media // *International Journal of Hydrogen Energy*. 1995. Vol. 20, № 4. P. 265–273. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)E0019-U](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)E0019-U)
11. Mriappan V., Krishnamoorthy K., Pazhamalai P., Sahoo S., Kim S. Electrodeposited molybdenum selenide sheets on nickel foam as a binder-free electrode for supercapacitor application // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 265. P. 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.075>
12. Кулешов В. Н., Курочкин С. В., Кулешов Н. В., Гаврилюк А. А., Пушкарева И. В., Климова М. А., Григорьева О. Ю. Щелочной электролиз воды с анионообменными мембранами и катализаторами на основе никеля // *Электрохимия*. 2023. Т. 59, № 11. С. 735–750. <https://doi.org/10.31857/S0424857023110105>

REFERENCES

1. Pengcheng Zhao, Jingang Wang, Wei He, Liming Sun, Yun Li. Alkaline zero gap bipolar water electrolyzer for hydrogen production with independent fluid path. *Energy Reports*, 2022, vol. 9, no. 10, pp. 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.egyр.2023.05.135>
2. Korovin N. V., Kozlova N. I., Savel'eva O. N., Lapshina T. V. Moscow Order of Lenin Energy Institute. *Method for manufacturing a porous electrode for electrochemical processes*. Certificate of authorship no. 715646 SU, 1980 (in Russian).

3. Sandhya Shetty, M. Mohamed Jaffer Sadiq, D. Krishna Bhat, A. Chitharanjan Hegde. Electrodeposition and characterization of Ni-Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, vol. 796, pp. 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.002>
4. Chonglun Fan, D. L. Piron, P. Paradis. Hydrogen evolution on electrodeposited nickel-cobalt-molybdenum in alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 1994, vol. 39, no. 18, pp. 2715–2722 [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00263-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00263-0)
5. Gao M. Y., Yang C., Zhang Q. B., Zeng J. R., Li X. T., Hua Y. X., Xu C. Y., Dong P. Facile electrochemical preparation of self-supported porous Ni-Mo alloy microsphere films as efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, iss. 17, pp. 5797–5805. <https://doi.org/10.1039/C6TA10812A>
6. Huan Liu, Daozhang Liu, Xu Cheng, Zhangsheng Hua, Shiwei He. One-step electrodeposition of Ni-Mo electrode with column-pyramid hierarchical structure for highly-efficient hydrogen evolution. *Materials & Design*, 2022, vol. 224, article no. 111427. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111427>
7. Qing Han, Shuang Cui, Nianwen Pu, Jianshe Chen, Kuiren Liu, Xujun Wei. A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, iss. 11, pp. 5194–5201. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.093>
8. Beltowska-Legman E., Indyka P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. *Thin Solid Films*, 2012, vol. 520, iss. 6, pp. 2046–2051. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.024>
9. Allam M., Benaicha M., Dakhouché A. Electrodeposition and characterization of NiMoW alloy as electrode material for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 43, iss. 6, pp. 3394–3405. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.012>
10. Jaksic M., Brun J., Johansen B., Tunold R. Some specific potentiodynamic features of nickel electrodes in alkaline aqueous media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1995, vol. 20, no. 4, pp. 265–273. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)E0019-U](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)E0019-U)
11. Mriappan V., Krishnamoorthy K., Pazhamalai P., Sahoo S., Kim S. Electrodeposited molybdenum selenide sheets on nickel foam as a binder-free electrode for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 265, pp. 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.075>
12. Kuleshov V. N., Kurochkin S. V., Kuleshov N. V., Gavriljuk A. A., Pushkareva I. V., Klimova M. A., Grigor'eva O. Yu. Alkaline Water Electrolysis with Anion-Exchange Membranes and Nickel-Based Catalysts. *Electrochemistry*, 2023, vol. 59, no. 11, pp. 915. <https://doi.org/10.31857/S0424857023110105>

Поступила в редакцию 22.01.2024; одобрена после рецензирования 15.04.2024; принята к публикации 03.06.2024
The article was submitted 22.01.2024; approved after reviewing 15.04.2024; accepted for publication 03.06.2024

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 88–102

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 88–102

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-88-102>, EDN: BXJTPZ

Научная статья

УДК 544.636+544.638

БОРАТЫ ЛИТИЯ КАК ПОВЕРХНОСТНЫЙ ЗАЩИТНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ

А. А. Кошкина^{1✉}, Т. В. Ярославцева^{1✉}, Н. В. Урсова¹, О. Г. Резницких¹, М. А. Хрусталеv²,
К. В. Нефедова¹, В. Д. Журавлев¹, О. В. Бушкова¹

¹Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

Кошкина Анастасия Александровна, младший научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, 4_anastasiakoshkina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8418-9298>

Ярославцева Татьяна Владимировна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, tanya_yaroslavtseva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1010-7621>

Урсова Наталья Вадимовна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, natali.urusova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5591-4991>

Резницких Ольга Григорьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, olga_rezn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8036-890X>

Хрусталеv Михаил Александрович, студент магистратуры института биомедицинских систем и биотехнологий, michaelkhrustalev@mail.ru

Нефедова Ксения Валерьевна, научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, nefedova@ihim.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-1414>

Журавлев Виктор Дмитриевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии соединений редкоземельных элементов, zhvd@ihim.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5933-4310>

Бушкова Ольга Викторовна, доктор химических наук, заведующий лабораторией перспективных функциональных материалов для химических источников тока, ovbushkova@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>

Аннотация. Исследованы защитные свойства покрытия, нанесенного на поверхность литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4 с использованием эвтектического расплава состава $\text{Li}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_3 = 47:53$ (мас.) с температурой плавления 650°C ; содержание эвтектической смеси боратов лития варьировали от 1 до 10 мас.%. Изучено электрохимическое поведение полученных материалов в макетах катодного полуэлемента литий-ионного аккумулятора при комнатной температуре и показано, что одновременно со стабилизирующим эффектом наблюдается аномально большое падение емкости литий-марганцевой шпинели. Проанализированы побочные химические реакции, протекающие между LiMn_2O_4 и эвтектическим расплавом боратов лития в процессе отжига при нанесении защитного слоя. Сопоставлена химическая устойчивость литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4 и марганец-содержащего твердого раствора со слоистой структурой $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ по отношению к обогащенным литием боратам.

Ключевые слова: материалы положительного электрода, защитные покрытия, литий-марганцевая шпинель, литий-боратное покрытие, химические взаимодействия

Благодарности. Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (Рег. № НИОКТР 124020600047-4 и 124020600004-7).

Для цитирования: Кошкина А. А., Ярославцева Т. В., Урсова Н. В., Резницких О. Г., Хрусталеv М. А., Нефедова К. В., Журавлев В. Д., Бушкова О. В. Бораты лития как поверхностный защитный

слой для литий-марганцевой шпинели // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 88–102. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-88-102>, EDN: BXJTPZ

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

Article

Lithium borates as a surface protective layer for lithium-manganese spinel

A. A. Koshkina^{1✉}, T. V. Yaroslavtseva^{1✉}, N. V. Urusova¹, O. G. Reznitskikh¹, M. A. Khrustalev²,
K. V. Nefedova¹, V. D. Zhuravlev¹, O. V. Bushkova¹

¹Institute of Solid State Chemistry

91 Pervomayskaya St., Ekaterinburg 620990, Russia

²Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Polytechnicheskaya St., St. Petersburg 195251, Russia

Anastasia A. Koshkina, 4_anastasiakoshkina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8418-9298>

Tatiana V. Yaroslavtseva, tanya_yaroslavtseva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1010-7621>

Natalia V. Urusova, natali.urusova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5591-4991>

Olga G. Reznitskikh, olga_rezn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8036-890X>

Mikhail A. Khrustalev, michaelkhrustalev@mail.ru

Ksenia V. Nefedova, nefedova@ihim.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-1414>

Viktor D. Zhuravlev, zhvd@ihim.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5933-4310>

Olga V. Bushkova, ovbushkova@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>

Abstract. The protective properties of the coating applied to the surface of lithium-manganese spinel (LiMn_2O_4), using the eutectic composition of $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 47:53$ (wt.) with the melting point of 650°C , were studied. The content of the eutectic lithium borate varied from 1% to 10%. The electrochemical behavior of the obtained materials in the cathode half-cells of lithium-ion battery was studied at room temperature. It was shown that an abnormally large decrease in the specific capacity of lithium-manganese spinel took place simultaneously with the stabilizing effect. The side chemical reactions that occur between LiMn_2O_4 and the eutectic lithium borate during annealing while applying a protective layer were analyzed. The chemical stability of lithium-manganese spinel (LiMn_2O_4) and the manganese-containing solid solution with the layered structure, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, with respect to enriched lithium borates, was compared.

Keywords: cathode materials, protective coatings, lithium-manganese spinel, lithium borate coating, chemical interactions

Acknowledgement. The work was carried out in accordance with the state assignment for the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (registration no. NIOKTR 124020600047-4 and 124020600004-7).

For citation: Koshkina A. A., Yaroslavtseva T. V., Urusova N. V., Reznitskikh O. G., Khrustalev M. A., Nefedova K. V., Zhuravlev V. D., Bushkova O. V. Lithium borates as a surface protective layer for lithium-manganese spinel. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 88–102 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-88-102>, EDN: BXJTPZ

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

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на интенсивные исследования и разработки в области пост-литий-ионных электрохимических систем (натрий-ионных, литий-серных, литий-кислородных), в ближайшие годы прогнозируется продолжение экспоненциального роста

объема производства литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1]. При этом ЛИА непрерывно совершенствуются с целью повышения удельной мощности и удельной энергии, расширения рабочего диапазона температур, улучшения циклического ресурса, повышения безопасности и снижения стоимости [1].

Литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 (LMO), впервые использованная в массовом производстве ЛИА в 1996 г. [2], привлекает внимание как материал положительного электрода для силовых литий-ионных аккумуляторов благодаря своей дешевизне, экологичности, повышенной безопасности и способности работать в форсированных режимах при отрицательных температурах (до -20°C) [2–9]. Однако LMO недопустимо быстро теряет разрядную емкость в ходе циклирования [10, 11], особенно при повышенной температуре ($\geq 40^\circ\text{C}$) [12]. Поэтому не прекращается поиск причин быстрой деградации и способов стабилизации электрохимического поведения литий-марганцевой шпинели. Было установлено, что указанная проблема отчасти связана со структурными перестройками в ходе внедрения/экстракции лития, а отчасти – с активным протеканием побочных химических и электрохимических процессов на межфазной границе [4, 12–14]. В работе [15] показано, что деградация электрода на основе литий-марганцевой шпинели начинается еще в бестоковых условиях при первом контакте LiMn_2O_4 со стандартным (базовым) электролитным раствором, содержащим LiPF_6 .

Эффективным способом подавления нежелательных побочных процессов в катодном полуэлементе ЛИА является нанесение защитного слоя на поверхность гранул активного материала [3, 5, 16, 17]. В этом качестве были использованы простые оксиды металлов (MgO , ZnO , Al_2O_3 и др.), твердые литий-проводящие электролиты (бораты лития, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LiNbO_3), иные электродные материалы (LiCoO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и др. [3]). Среди предложенных вариантов наибольший интерес вызывают бораты лития, так как кристаллические фазы и стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 1) являются хорошими литий-ионными проводниками (особенно в виде тонких пленок [18]), а их нанесение значительно облегчается тем, что расплавы боратов лития обладают сравнительно невысокой вязкостью и хорошо смачивают порошки активных материалов, прочно за-

крепляясь на их поверхности при остывании [3, 18]. Такие покрытия показали свою эффективность для широкого круга материалов положительного электрода ЛИА [19–31]: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) и др. Авторами работ [19–22, 27–31] было показано, что нанесение небольшого количества боратов лития оказывает позитивное влияние на сохранность емкости электродов на основе шпинелей LMO и LNMO. Так, стекло состава $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ было использовано в количестве до 0.5 мас.% [27, 28], 1 мас.% [21] и 5 мас.% [31], стекло состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ – до 1 мас.% [30], а твердый электролит Li_3BO_3 – до 0.6 мас.% [19] и 3 мас.% [22]. Авторы [19, 31] отмечают, что защитное действие сохранялось даже в условиях циклирования при повышенных температурах. Тем не менее, несмотря на достигнутый положительный эффект, проблему стабилизации электрохимического поведения литий-марганцевой шпинели в стандартном электролите, содержащем LiPF_6 , с помощью боратов лития полностью решить не удалось (в отличие от NMC111 [26]).

В настоящей работе исследованы защитные свойства покрытия, нанесенного на поверхность литий-марганцевой шпинели с использованием эвтектического расплава состава $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 47:53$ (мас.%) с температурой плавления 650°C (LBO_{evt}); содержание LBO_{evt} варьировали от 1 до 10 мас.%. Изучено электрохимическое поведение полученных материалов в макетах катодного полуэлемента ЛИА при комнатной температуре и исследованы побочные химические реакции, протекающие между LMO и LBO_{evt} в процессе нанесения защитного слоя. Сопоставлена химическая устойчивость LMO и NMC111 по отношению к обогащенным литием боратам состава LBO_{evt} и Li_3BO_3 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Литий-марганцевую шпинель получали методом твердофазного синтеза из карбона-

та лития Li_2CO_3 (99.5%, ООО «НПФ Невский химик», Россия) и карбоната марганца основного водного $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (99.5%, Baltic Co., Россия) с предварительно установленным содержанием марганца. Реакционную смесь стехиометрического состава подвергали ступенчатым отжигам с промежуточной гомогенизацией при 400, 500, 600 и 700°C; продолжительность отжига на каждой ступени составляла 8 ч.

Смесь боратов лития эвтектического состава ($\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 47 : 53$, мас.%) [32, 33] была получена из карбоната лития Li_2CO_3 (99.5%, ООО «НПФ Невский химик», Россия) и борной кислоты H_3BO_3 (99.5%, ООО «НПФ Невский химик», Россия), взятых в соотношении 55.2 и 44.8 мас.%, соответственно. Гомогенизированную смесь реагентов отжигали при температуре 675°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха. Полученный продукт закаливали путем выливания расплава на массивную пластину из нержавеющей стали комнатной температуры, а затем тщательно перетирали в ступке. Кон-

троль состава полученного продукта выполняли методом синхронного термического анализа (СТА) с помощью термоанализатора STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) (интервал температур 30–700°C, атмосфера воздуха, платиновые тигли, режим нагрева со скоростью 10°C/мин). Результаты СТА подтвердили соответствие продукта эвтектическому составу: на кривой нагрева присутствовал единственный эндотермический пик с началом при 651.7°C, что отвечает температуре эвтектики [32, 33]. По данным РФА, продукт в основном состоял из $\beta\text{-Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ с небольшой примесью Li_3BO_3 в полном соответствии с фазовой диаграммой системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1).

Борат лития стехиометрического состава Li_3BO_3 (LBO) получали твердофазным методом из борной кислоты H_3BO_3 (99.5%, УНИХИМ, Россия) и лития углекислого Li_2CO_3 (99.5%, ООО «НПФ Невский химик», Россия) по методике, детально описанной в работе [26].

Твердый раствор $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) был получен методом синтеза

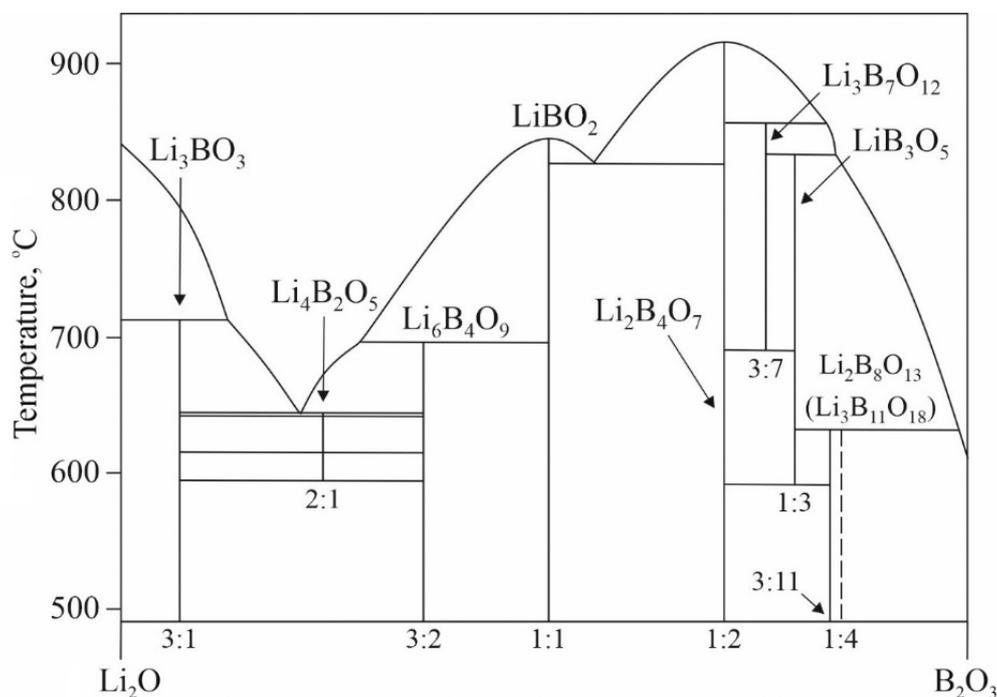


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (по данным [32, 33])

Fig. 1. Phase diagram of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system (according to the data of [32, 33])

в реакциях горения по методике, описанной в [34].

Порошки литий-марганцевой шпинели с защитным слоем из боратов лития (композиты LMO/LBO_{evt}) с содержанием LBO_{evt} от 1 до 10 мас.% получали следующим образом. В целях обеспечения максимальной однородности распределения компонентов и минимальной погрешности по составу сначала готовили и тщательно гомогенизировали смесь компонентов с наибольшим содержанием LBO_{evt} (10 мас.%). Остальные составы (5, 4, 3, 2 и 1 мас.%) получали путем последовательного разбавления литий-марганцевой шпинелью и гомогенизации. Отжиг приготовленных смесей для получения композитов LMO/LBO_{evt} проводили в течение 5 ч при 700°C. Температура отжига на 50°C выше температуры плавления LBO_{evt} (см. рис. 1) была выбрана для уменьшения вязкости эвтектического расплава.

Фазовый состав всех синтезированных материалов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) при комнатной температуре с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Shimadzu, Япония) (CuK α -излучение, $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ с шагом 0.05° , время экспозиции 3 с). Для идентификации фаз использовали базу данных порошковых стандартов PDF2 (ICDD, США, Release 2016). Структурные параметры продуктов рассчитывали методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof [35].

Для получения электродных дисперсий порошки LMO/LBO_{evt} смешивали с ацетиленовой сажой Timcal (MTI Corporation, США) и 5%-ным раствором поливинилиденфторида (PVdF) (Gelon, КНР) в N-метил-2-пирролидоне (NMP) (Sigma-Aldrich, США) в соотношении 8 : 1 : 1 по массе. Полученную дисперсию наносили на алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм с помощью аппликатора Doctor Blade (Gelon, КНР) и сушили 12 ч в вакуумном шкафу при 100°C. Готовые электроды в виде дисков диаметром 19 мм подвергали горячему прессованию при температуре 100°C; непо-

средственно перед сборкой ячеек их повторно сушили в вакуумном сушильном шкафу (100°C, 12 ч) для полного удаления остаточного растворителя и следов воды. Итоговая загрузка активного вещества (LMO) составляла 6-7 мг/см².

Для электрохимических исследований собирали ячейки Li|Li⁺|LMO в герметичных корпусах монетного типа CR2032 с полипропиленовым сепаратором толщиной 30 мкм (Gelon, КНР) и электролитом состава 1 молярный LiPF₆ в смеси этиленкарбонат (EC) / диметилкарбонат (DMC) (1 : 1, мас.). Противоеlectродом служил металлический литий (99.9 %, Alfa Aesar, Германия). Все операции по сборке ячеек проводили в перчаточном боксе MBraun Unilab с контролируемой аргоновой атмосферой (содержание воды и кислорода не превышало 1 ppm).

Гальваностатическое циклирование ячеек Li|Li⁺|LMO проводили в диапазоне напряжений 3.3–4.3 В (отн. Li⁰/Li⁺) при нормированном токе разряда 0.2C (100 циклов), а затем в диапазоне от 0.2 до 5C (по 20 циклов); нормированный ток заряда составлял 0.2C. Измерения вели в трех параллелях с помощью многоканального потенциостата-гальваностата P-2X8 (Electrochemical Instruments, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди твердых литий-проводящих электролитов, пригодных для создания защитного слоя на поверхности активных материалов положительного электрода ЛИА, особое внимание привлекают кристаллические бораты лития (см. рис. 1) и литий-боратные стекла Li₂O×nB₂O₃ благодаря хорошим транспортным свойствам и невысоким температурам нанесения. Электрохимическая устойчивость боратов лития позволяет использовать такие покрытия для 4 В материалов положительного электрода [30], к которым относится и литий-марганцевая шпинель. Дополнительным достоинством литий-боратных покрытий является неболь-

шая молярная масса (M_w) соединений системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$, не превышающая M_w активного материала, что делает минимальным снижение удельной емкости.

Нагревание LMO выше 850°C нежелательно, так как приводит к потере кислорода и формированию дефектов [36, 37] (по нашим данным, эти процессы имеют место при температуре выше 780°C). Поэтому в качестве защитного покрытия нами был выбран эвтектический состав системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$ (47 и 53 мас.% соответственно) с температурой плавления 650°C (см. рис. 1). Согласно фазовой диаграмме эту эвтектику образуют соединения $\beta\text{-Li}_4\text{V}_2\text{O}_5$ и Li_3VO_3 . Термообработку смесей при нанесении покрытия проводили при 700°C , предполагая равномерное растекание эвтектического расплава по поверхности LMO.

Результаты гальваностатического циклирования композитов LMO/LBO_{evt} представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, а, добавление 1 и 2 мас.% LBO_{evt} существенно замедляет скорость падения разрядной емкости при циклировании по сравнению с LMO без защитного покрытия. Это хорошо согласуется с литературными данными

ми о влиянии небольшого количества боратов лития на стабильность циклирования LMO [19, 21, 27, 28, 30]. При содержании LBO_{evt} от 3 мас.% и выше влияние защитного слоя становится качественно иным: зависимости приобретают почти горизонтальный вид вследствие незначительного снижения емкости при циклировании. Так, при добавлении 10 мас.% LBO_{evt} разрядная емкость за 100 циклов снижается лишь на 1% по сравнению с первоначальной, тогда как для незащищенной шпинели падение емкости в тех же условиях составляет 15%. Интересной особенностью влияния LBO_{evt} является заметное увеличение разрядной емкости в ходе нескольких (от 4 до 10) начальных циклов. Максимальный рост (от 90 до 94 мА·ч/г) наблюдался для образца с 4 мас.% LBO_{evt} (см. рис. 2, а). Все составы с защитным покрытием продемонстрировали намного лучшие динамические характеристики, чем незащищенная литий-марганцевая шпинель (рис. 2, б). Разница особенно заметна при нормированном токе разряда 5C, когда электрод на основе незащищенного LiMn_2O_4 уже не разряжается, а композиты любого состава сохраняют ем-

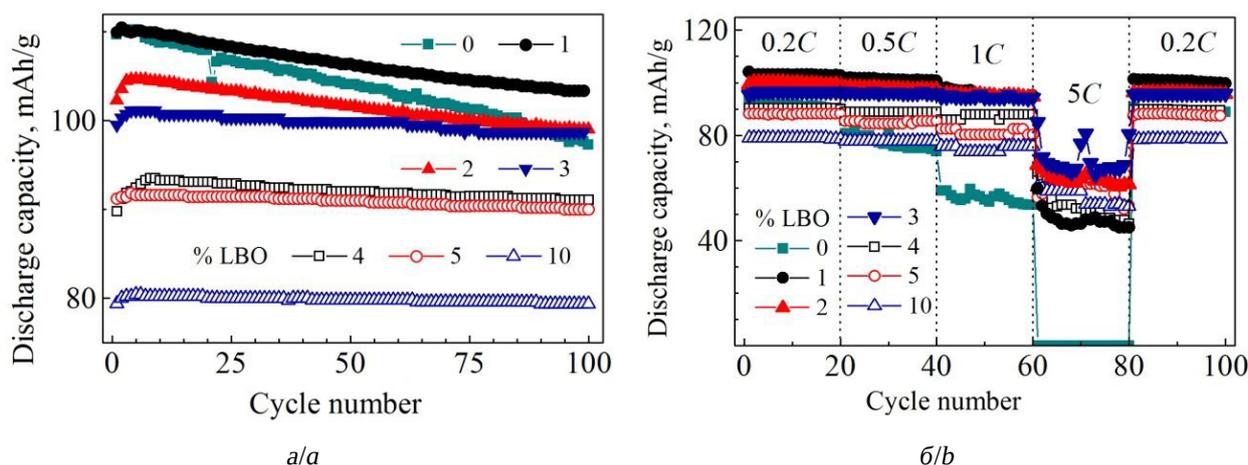


Рис. 2. Зависимость разрядной емкости от номера цикла при нормированном токе заряда/разряда 0.2C для серии композитов LMO/LBO_{evt} с разным содержанием эвтектической смеси боратов лития (а); зависимость разрядной емкости тех же материалов от величины нормированного тока разряда (нормированный ток заряда 0.2C) (б) (цвет онлайн)

Fig. 2. Dependence of the discharge capacity on the cycle number at the charge/discharge rate of 0.2C for a series of LBO_{evt} composites with different contents of LBO_{evt} (a); dependence of the discharge capacity of the same materials on the discharge rate (the charge rate being 0.2C) (b) (color online)

кость 50–70 мА·ч/г. При переходе от форсированного режима снова к 0.2С разрядная емкость всех образцов, за исключением незащищенной шпинели, возвращается к первоначальному значению (см. рис. 2, б). Таким образом, можно констатировать, что нанесение защитного слоя из LBO_{evt} на поверхность литий-марганцевой шпинели эффективно стабилизирует ее электрохимическое поведение, особенно при содержании LBO_{evt} от 3 мас.% и выше.

Однако одновременно со стабилизацией разрядной емкости и улучшением динамических характеристик нанесение защитного слоя из LBO_{evt} вызывает неожиданно большое снижение первоначальной разрядной емкости материалов, величина которого быстро растет по мере увеличения содержания LBO_{evt} . Так, например, первоначальная разрядная емкость образца, содержащего 10 мас.% LBO_{evt} , составляет всего 80 мА·ч/г, тогда как для незащищенной шпинели это 110 мА·ч/г (т. е. первоначальная разрядная емкость уменьшилась на 28%).

Для установления причин неоправданно высоких потерь первоначальной емкости были выполнены детальные исследования фазового состава композитов $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ методом рентгеновской дифракции. Результаты приведены на рис. 3 и в таблице. Было установлено, что вплоть до содержания LBO_{evt} 3 мас.% образцы представляли собой однофазную литий-марганцевую шпинель; более высокие количества LBO_{evt} привели к появлению двух примесных фаз – Li_2MnO_3 и LiBO_2 . При сопоставлении с данными гальваностатического циклирования (см. рис. 2, а) можно заметить, что появление продуктов Li_2MnO_3 и LiBO_2 коррелирует с переходом к стабильной разрядной емкости композитов (почти горизонтальные зависимости), тогда как однофазные образцы характеризуются линейным падением разрядной емкости. Для пограничного состава с содержанием LBO_{evt} 3 мас.% можно предположить наличие очень тонкого сплошного поверхностного слоя из тех же

фаз (Li_2MnO_3 и LiBO_2) в количествах, не обнаруживаемых рентгенографически.

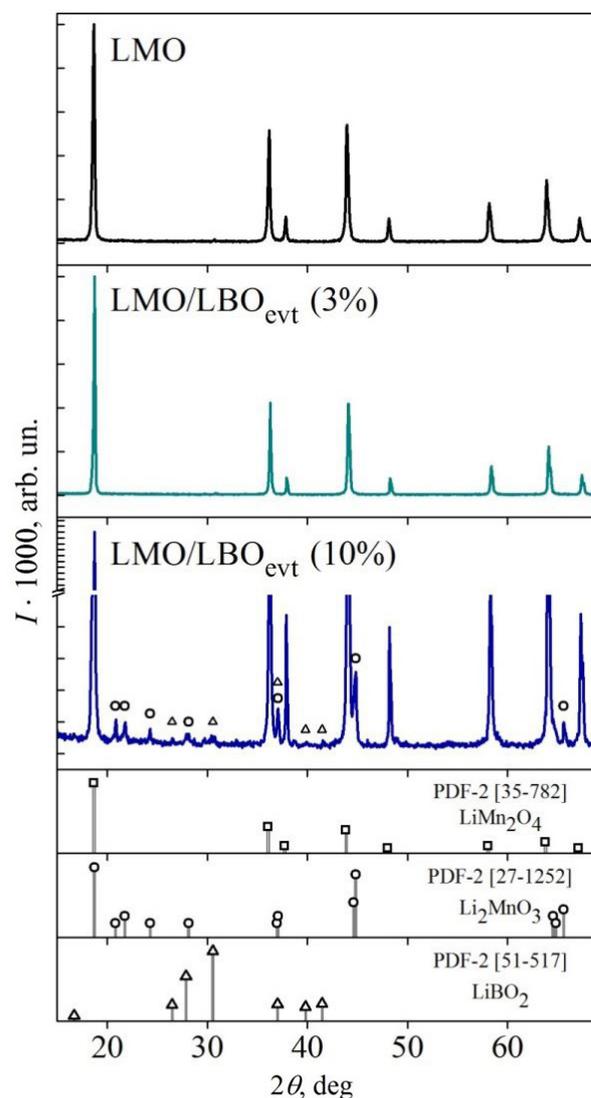


Рис. 3. Дифрактограммы литий-марганцевой шпинели, композитов $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ (3 мас.%) и $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ (10 мас.%)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of lithium-manganese spinel, $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ composites (3 wt.%) and $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ composites (10 wt.%)

Полнопрофильный анализ рентгеновских дифрактограмм композитов показал, что по мере роста содержания LBO_{evt} в интервале от 0 до 3 мас.% имеет место линейное уменьшение параметра кубической решетки LMO (рис. 4, кривая 1). Это может свидетельствовать о допировании шпинели бором. Гипотеза о возможном вхождении атомов бора в кристаллическую решетку

ку LMO на позиции марганца была высказана в работах [22, 29, 30, 38], авторы которых также наблюдали уменьшение параметра решетки литий-марганцевой шпинели в результате нанесения боратных покрытий. Действительно, ионный радиус В по Шеннону [39] равен 0.23 \AA , а для ионов марганца он составляет 0.66 \AA (Mn^{3+}) и 0.60 \AA (Mn^{4+}). Поэтому при внедрении бора в структуру литий-марганцевой шпинели на позиции ионов марганца параметр решетки должен снижаться.

Фазовый состав образцов композитов LMO/LBO_{evt} (по данным рентгеновской дифракции)

Phase composition of LMO/LBO_{evt} samples (according to X-ray diffraction data)

Содержание LBO _{evt} , мас.%	После синтеза композитов (700°C, 5 ч)	После дополнительного отжига композитов (700°C, 20 ч)
1	Однофазный LiMn ₂ O ₄	Однофазный LiMn ₂ O ₄
2		
3		
4	LiMn ₂ O ₄ с примесью Li ₂ MnO ₃ и LiBO ₂	LiMn ₂ O ₄ с примесью Li ₂ MnO ₃ и LiBO ₂
5		
10		

На основании данных рентгеновской дифракции можно предположить, что в процессе отжига в ходе приготовления композитов LMO/LBO_{evt} между литий-марганцевой шпинелью и эвтектическим литий-боратным расплавом происходит химическое взаимодействие, которое приводит не только к формированию продуктов Li₂MnO₃ и LiBO₂, но и, вероятно, к внедрению бора в структуру литий-марганцевой шпинели. Для проверки этого предположения были выполнены дополнительные отжижки композитов всех исследуемых составов при той же температуре 700°C в течение 20 ч. Результаты РСА этих образцов приведены на рис. 4, кривая 2. Можно видеть, что область линейного снижения параметра решетки расширилась до 4 мас.% содержания LBO_{evt} в композите. Возможно, и это значение не является окончательным; для более точного уста-

новления предела замещения ионов марганца на бор требуются дополнительные исследования, выходящие за рамки данной работы.

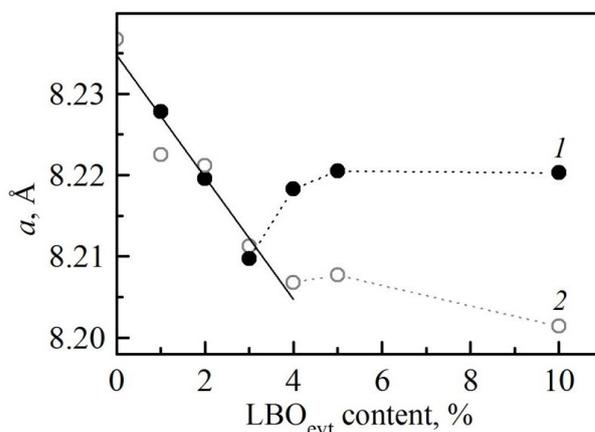


Рис. 4. Зависимость параметра кубической решетки литий-марганцевой шпинели в композитах LMO/LBO_{evt} от содержания бората лития (данные приведены для композитов после синтеза в режиме 5 ч при 700°C (1) и для тех же образцов после дополнительного отжига при 700°C в течение 20 ч (2))

Fig. 4. Dependence of the cubic lattice parameter of lithium-manganese spinel in LMO/LBO_{evt} composites on the lithium borate content (data are given for the composites after 5 h of synthesis at 700°C (1) and for the same samples after 20 h of additional annealing at 700°C (2))

Для подтверждения химического взаимодействия между литий-марганцевой шпинелью и эвтектическим литий-боратным расплавом была приготовлена смесь LMO и LBO_{evt}, взятых в соотношении 1 : 1 (мас.). После отжига при 700°C в течение 5 ч реакционная смесь изменила свой цвет с темно-синего на ярко-оранжевый (рис. 5, а, б). Это напрямую указывает на химические превращения в ходе синтеза композитов LMO/LBO_{evt}. Дифрактограммы исходных порошков LMO и LBO_{evt} представлены на рис. 5, в, их смеси после отжига — на рис. 5, г. Анализ дифрактограммы отожженной смеси подтвердил, что продуктами химической реакции между компонентами являются фазы LiBO₂ и Li₂MnO₃ (см. рис. 5, г); оранжевую окраску продукту придает Li₂MnO₃.

По-видимому, именно химическое взаимодействие с наносимым боратным покры-

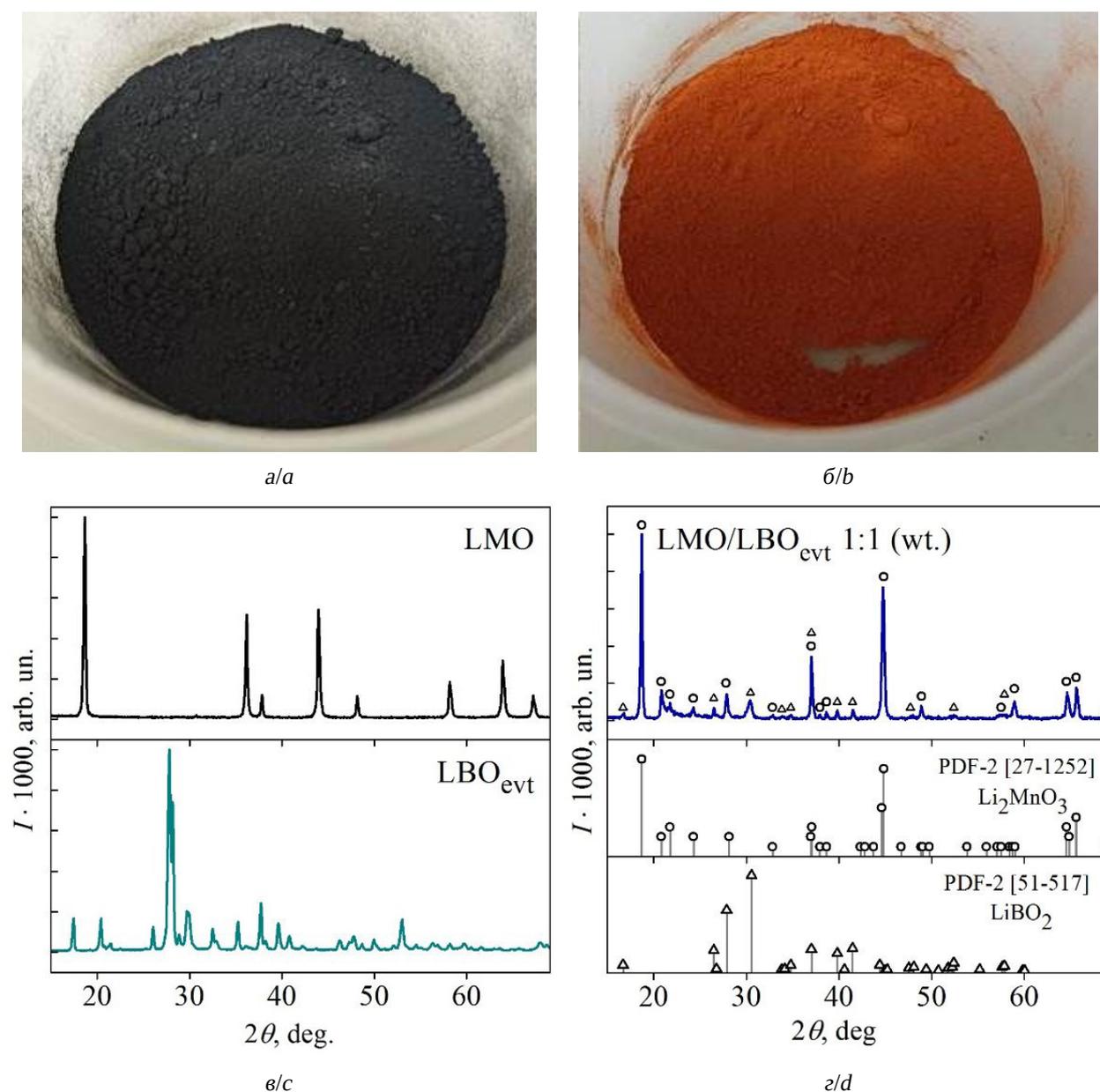
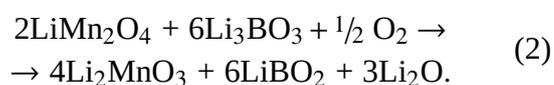
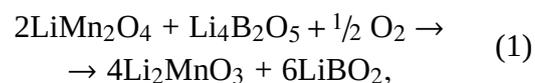


Рис. 5. Фотографии смеси LMO и LBO_{evt} (1 : 1, мас.) до (а) и после (б) отжига при 700°C (5 ч); дифрактограммы исходных порошков LMO и LBO_{evt} (в); дифрактограмма смеси LMO и LBO_{evt} (1 : 1, мас.) после отжига при 700°C в течение 5 ч (г) (цвет онлайн)

Fig. 5. Photos of the LMO and LBO_{evt} mixture (1 : 1, wt.) before (a) and after (b) annealing at 700°C (for 5 h); X-ray diffraction patterns of pure powders LMO and LBO_{evt} (c); X-ray diffraction pattern of the LMO and LBO_{evt} mixture (1 : 1, wt.) after 5 h of annealing at 700°C (d) (color online)

тием и является причиной необычно значительного снижения первоначальной разрядной емкости: часть LMO расходуется на протекание побочных химических реакций с эвтектическим расплавом. С учетом состава эвтектики (смесь β -Li₄B₂O₅ и Li₃BO₃) уравнения реакций можно пред-

ставить следующим образом:



Следует отметить, что один из продуктов химического взаимодействия – LiBO_2 , является литий-ионным проводником и обладает защитными свойствами по отношению к LMO [40, 41]; второй продукт – соединение Li_2MnO_3 , электрохимически неактивное до 4.5 В, также обладает стабилизирующим воздействием на LMO [11, 42, 43].

Чрезмерно заниженная первоначальная разрядная емкость в сочетании с положительным влиянием боратного покрытия на стабильность циклирования литий-марганцевой шпинели в стандартных электролитах наблюдалась и в работах других авторов, также наносивших различные бораты лития на поверхность LMO и изучавших их защитные свойства [19, 27, 28], однако возможность химического взаимодействия между литий-марганцевой шпинелью и боратами лития в этих работах не рассматривалась.

Представляет интерес выяснить, влияет ли фазовое состояние боратного покрытия (в условиях нанесения) на его химическую активность по отношению к литий-марганцевой шпинели. С этой целью был использован борат лития стехиометрического состава Li_3BO_3 ; согласно [44] и фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1), это соединение инконгруэнтно плавится при $715 \pm 15^\circ\text{C}$. Соответственно, при той же температуре термообработки 700°C оно будет оставаться в кристаллическом состоянии. Аналогично описанному выше эксперименту с эвтектическим расплавом боратов лития и LMO была приготовлена смесь LMO и Li_3BO_3 , взятых в соотношении 1 : 1 (мас.). Термообработку этой смеси вели при тех же условиях: 700°C , 5 ч. Как оказалось, и в этом случае цвет реакционной смеси поменялся с темно-синего на оранжевый. Согласно данным рентгеновской дифракции продуктами снова оказались Li_2MnO_3 , LiBO_2 и еще одна фаза, которую не удалось идентифицировать из-за небольшого содержания. Таким образом, кристаллический борат лития Li_3BO_3 оказался таким же химически неустойчивым по отношению к литий-мар-

ганцевой шпинели, как и эвтектический расплав.

Борат лития состава Li_3BO_3 был ранее успешно использован нами в качестве защитного слоя для NMC111 [26]. При этом не наблюдалось никаких аномалий, а оптимальное содержание Li_3BO_3 , позволившее добиться стабильного циклирования NMC111, составило всего 1 мас.%. Поэтому для сопоставления с LMO по той же методике была выполнена проверка химической совместимости NMC111 с боратами лития. Были приготовлены смеси NMC111 с LBO_{evt} (1 : 1, мас.) и NMC111 с Li_3BO_3 (1 : 1, мас.), которые далее подвергли термической обработке при 750°C (5 ч) (условия нанесения защитного слоя приведены в работе [26]). После отжига никаких

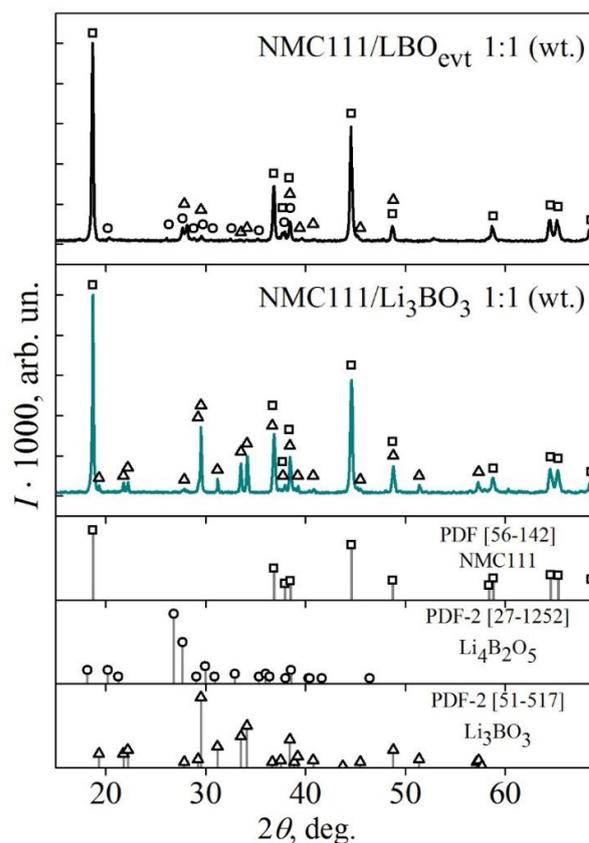


Рис. 6. Рентгенограммы смесей NMC111 и LBO_{evt} (1 : 1, мас.) и NMC111 и Li_3BO_3 (1 : 1, мас.) после отжига при 750°C в течение 5 ч

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the NMC111/ LBO_{evt} mixture (1 : 1, wt.) and LMO/ Li_3BO_3 (1 : 1, wt.) samples after 5 h of annealing at 750°C

изменений цвета обнаружено не было. Дифрактограммы смесей приведены на рис. 6. Можно видеть, что, в отличие от литий-марганцевой шпинели, никакого химического взаимодействия между твердым раствором NMC111 (также содержащим в своем составе Mn) и расплавленными боратами лития LiBO_{evt} и Li_3BO_3 не произошло: фазовый состав продуктов после отжига соответствует первоначальному составу смесей. Согласно литературным данным инертность по отношению к Li_3BO_3 проявляет и обогащенный никелем NMC811 [45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование защитных свойств боратного покрытия, нанесенного на поверхность литий-марганцевой шпинели при 700°C с использованием эвтектического расплава состава $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 47:53$ (мас.%) ($T_{\text{пл}} = 650^\circ\text{C}$), показало, что отчетливо выраженный эффект стабилизации электрохимического поведения сочетается со значительным падением начальной разрядной емкости композитов LMO/ LiBO_{evt} . Это объясня-

ется расходом LMO в побочных химических реакциях, протекающих между компонентами в процессе отжига при 700°C . Продуктами этих химических взаимодействий являются твердый раствор на основе литий-марганцевой шпинели, в котором часть марганца, вероятно, замещена на бор, и соединения Li_2MnO_3 и LiBO_2 , обладающие защитными свойствами. Практически полная стабилизация электрохимического поведения LMO при циклировании наблюдалась в композите с содержанием эвтектической смеси боратов лития 10 мас.% (сохранность емкости 99% после 100 циклов). Однако начальная разрядная емкость такого материала составила всего 80 мА·ч/г, или 54% от теоретически возможной (148 мА·ч/г) и 73% от практически достигнутой (110 мА·ч/г).

Обнаруженная авторами статьи высокая реакционная способность литий-марганцевой шпинели по отношению к боратам лития заставляет особенно тщательно подходить к выбору материалов защитного покрытия для LMO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. 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. 989. P. 292–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>
3. Yi T.-F., Zhu Y.-R., Zhu X.-D., Shu J., Yue C.-B., Zhou A.-N. A review of recent developments in the surface modification of LiMn_2O_4 as cathode material of power lithium-ion battery // Ionics. 2009. Vol. 915. P. 779–784. <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0373-x>
4. Huang Y., Dong Y., Li S., Lee J., Wang C., Zhu Z., Xue W., Li Y., Li J. Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries // Adv. Energy Mater. 2020. Vol. 911, iss. 2. Article number 2000997. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000997>
5. Zuo D., Tian G., Li X., Chen D., Shu K. Recent progress in surface coating of cathode materials for lithium ion secondary batteries // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 9706. P. 24–40. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.230>
6. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Влияние температуры на характеристики литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов // Электрохимия. 2021. Т. 57, № 7. С. 700–705. <https://doi.org/10.1134/S1023193521070089>
7. Hettesheimer T., Neef C., Rosellón Inclán I., Link S., Schmaltz T., Schuckert F., Stephan A., Stephan M., Thielmann A., Weymann L., Wicke T. Lithium-ion battery roadmap – industrialization perspectives towards 2030. Karlsruhe, Germany, Fraunhofer Institute for systems and innovation research Publ., 2023. 105 p. <https://doi.org/10.24406/publica-2153>
8. Zhang L., Yabu T., Taniguchi I. Synthesis of spherical nanostructured $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{3+} and Ti^{4+} ; $0 < x < 0.2$) via a single-step ultrasonic spray pyrolysis method and their high rate charge–discharge performances // Mat. Res. Bull. 2009. Vol. 944. P. 707–713. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.017>
9. Park O. K., Cho Y., Lee S., Yoo H.-Ch., Cho J. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? //

Energy Environ. Sci. 2011. Vol. 94. P. 1621–1633. <https://doi.org/10.1039/C0EE00559B>

10. Cho J., Thackeray M. M. Structural changes of LiMn_2O_4 spinel electrodes during electrochemical cycling // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 9146, iss. 10. P. 3577–3581. <https://doi.org/10.1149/1.1392517>

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

12. Xia Y., Zhou Y., Yoshio M. Capacity fading on cycling of 4 V $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 9144, iss. 8. P. 2593–2600. <https://doi.org/10.1149/1.1837870>

13. Bhandari A., Bhattacharya J. Manganese dissolution from spinel cathode: Few unanswered questions // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 9164. P. A106–A127. <https://doi.org/10.1149/2.0101614jes>

14. Сычева В. О., Чуриков А. В. Литий-марганцевые шпинели: пути повышения стабильности и энергоемкости // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9, № 4. С. 175–187.

15. Koshkina A. A., Yaroslavtseva T. V., Ukshie A., Kuznetsov M. V., Surikov V. T., Bushkova O. V. Surface degradation of lithium–manganese spinel in contact with lithium-hexafluorophosphate-containing electrolyte solution // Russ. J. Electrochem. 2024. Vol. 960, iss. 4. P. 263–282. <https://doi.org/10.1134/S1023193524040049>

16. Li C., Zhang H. P., Fu L. J., Liu H., Wu Y. P., Rahm E., Holze R., Wu H. Q. Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries // Electrochimica Acta. 2006. Vol. 951, iss. 19. P. 3872–3883. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.015>

17. Nisar U., Muralidharan N., Essehli R., Amin R., Belharouak I. Valuation of surface coatings in high-energy density lithium-ion battery cathode materials // Energy Storage Mater. 2021. Vol. 938. P. 309–328. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.03.015>

18. Ito Y., Miyauchi K., Oi T. Ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ thin films // J. Non-Cryst. Solids. 1983. Vol. 957. P. 389–400. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90426-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90426-X)

19. Jinlian L., Xianming W., Shang C. H. Enhanced high temperature performance of LiMn_2O_4 coated with Li_3BO_3 solid electrolyte // Bull. Mater. Sci. 2013. Vol. 936, iss. 4. P. 687–691. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0513-9>

20. Chan H.-W., Duh J.-G., Sheen S.-R. Electrochemical performance of LBO-coated spinel lithium manganese oxide as cathode material for Li-ion battery // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 9188–189. P. 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.065>

21. Şahan H., Göktepe H., Patat Ş., Ülgen A. The effect of LBO coating method on electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode material // Solid State Ionics. 2008. Vol. 9178. P. 1837–1842. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.024>

22. Zhu R., Zhang S., Guo Q., Zhou Y., Li J., Wang P., Gong Z. More than just a protection layer: Inducing chemical interaction between Li_3BO_3 and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ to achieve stable high-rate cycling cathode materials // Electrochimica Acta. 2020. Vol. 9324. Article number 136074. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136074>

23. Ying J., Wan C., Jiang C. Surface treatment of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries // J. Power Sources. 2001. Vol. 9102, iss. 1–2. P. 162–166. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00795-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00795-9)

24. Chen S., Chen L., Li Y., Su Y., Lu Y., Bao L., Wang J., Wang M., Wu F. Synergistic effects of stabilizing the surface structure and lowering the interface resistance in improving the low-temperature performances of layered lithium-rich materials // ACS Appl. Materials and Interfaces. 2017. Vol. 99, iss. 10. P. 8641–8648. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13995>

25. Zhuravlev V. D., Nefedova K. V., Evshchik E. Yu., Sherstobitova E. A., Kolmakov V. G., Dobrovolsky Yu. A., Porotnikova N. M., Korchun A. V., Shikhovtseva A. V. Effect of lithium borate coating on the electrochemical properties of LiCoO_2 electrode for lithium-ion batteries // Chimica Techno Acta. 2021. Vol. 98, iss. 1. Article number 20218101. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.1.01>

26. Нефедова К. В., Журавлев В. Д., Мурзакаев А. М., Ягодин В. В., Кузнецов М. В., Евщик Е. Ю., Скачков В. М., Бушкова О. В. Влияние поверхностного слоя бората лития на электрохимические свойства $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ как материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора // Электрохимия. 2021. Т. 57, № 11. С. 654–669. <https://doi.org/10.31857/S0424857021100108>

27. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. Microstructure and electrochemical properties of LBO-coated Li-excess $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode material at elevated temperature for Li-ion battery // Electrochimica Acta. 2006. Vol. 951, iss. 18. P. 3645–3651. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.018>

28. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. Surface treatment of the lithium boron oxide coated LiMn_2O_4 cathode material in Li-ion battery // Key Eng. Mater. 2007. Vol. 280–283. P. 671–676. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.280-283.671>

29. Choi S. H., Kim J. H., Ko Y. N., Kang Y. Ch. Electrochemical properties of boron-doped LiMn_2O_4 nanoparticles covered with glass material prepared by high temperature flame spray pyrolysis // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. Vol. 98. P. 1146–1162. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14087-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14087-9)

30. Amatucci G., Blyr A., Sigala C., Alfonse P., Tarascon J. Surface treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels

for improved elevated temperature performance // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 9104, iss. 1–2. P. 13–25. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00407-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00407-4)

31. Choi S. H., Kim J. H., Ko Y. N., Hong Y. J., Kang Y. C. Electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ glass-modified LiMn_2O_4 powders prepared by spray pyrolysis process // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 9210. P. 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.016>

32. Галахов Ф. Я. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов : справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. I. Л. : Наука, 1985. 284 с.

33. Rousse G., Baptiste B., Lelong G. Crystal Structures of $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ and $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ and application of the dimensional reduction formalism to lithium doped // *Inorg. Chem*. 2014. Vol. 953, iss. 12. P. 6034–6041. <https://doi.org/10.1021/ic500331u>

34. Zhuravlev V. D., Pachuev A. V., Nefedova K. V., Ermakova L. V. Solution-combustion synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries // *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth*. 2018. Vol. 927, iss. 3. P. 154–161. <https://doi.org/10.3103/S1061386218030147>

35. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B*. 1993. Vol. 9192, iss. 1–2. P. 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)

36. Ma S., Noguchi H., Yoshio M. An observation of peak split in high temperature CV studies on Li-stoichiometric spinel LiMn_2O_4 electrode // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 9125, iss. 2. P. 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.010>

37. Lee Y. S., Hideshima Y., Sun Y. K., Yoshio M. The effects of lithium and oxygen contents inducing capacity loss of the LiMn_2O_4 obtained at high synthetic temperature // *J. Electroceramics*. 2002. Vol. 99. P. 209–214. <https://doi.org/10.1023/a:1023221410721>

38. Veluchamy A. Boron-substituted manganese spinel oxide cathode for lithium ion battery // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 9143, iss. 2. P. 161–171. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(01\)00856-6](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(01)00856-6)

39. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallographica Section B*. 1969. Vol. 925, iss. 5. P. 925–946. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003220>

40. Gao S., Shi B., Liu J., Wang L., Zhou C., Guo C., Zhang J., Li W. Boron doping and LiBO_2 coating synergistically enhance the high-rate performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials // *ACS Sustain. Chem. Eng*. 2021. Vol. 99, iss. 15. P. 5322–5333. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09265>

41. Zhang X.-D., Shi J.-L., Liang J.-Y., Wang L.-P., Yin Y.-X., Jiang K.-C., Guo Y.-G. An effective LiBO_2 coating to ameliorate the cathode/electrolyte interfacial issues of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ in solid-state Li batteries // *J. Power Sources*. 2019. Vol. 9426. P. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.017>

42. Han C.-G., Zhu C., Saito G., Akiyama T. Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 surface-modified by a Mn^{4+} -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 9209. P. 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.075>

43. Xiong L., Xu Y., Tao T., Song J., Goodenough J. B. Excellent stability of spinel LiMn_2O_4 -based composites for lithium ion batteries // *J. Mater. Chem*. 2012. Vol. 922. P. 24563–24568. <https://doi.org/10.1039/C2JM34717B>

44. Ferreira E., Lima M., Zanotto E. DSC method for determining the liquidus temperature of glass-forming systems // *J. Am. Ceram. Soc*. 2010. Vol. 993. P. 3757–3763. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03976.x>

45. Skvortsova I. A., Orlova E. D., Boev A. O., Aksyonov D. A., Moiseev I., Pazhetnov E. M., Savina A. A., Abakumov A. M. Comprehensive analysis of boron-induced modification in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ positive electrode material for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2023. Vol. 9583. Article number 233571. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233571>

REFERENCES

1. 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. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120> (in Russian).

2. 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>

3. Yi T.-F., Zhu Y.-R., Zhu X.-D., Shu J., Yue C.-B., Zhou A.-N. A review of recent developments in the surface modification of LiMn_2O_4 as cathode material of

power lithium-ion battery. *Ionics*, 2009, vol. 15, pp. 779–784. <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0373-x>

4. Huang Y., Dong Y., Li S., Lee J., Wang C., Zhu Z., Xue W., Li Y., Li J. Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 11, iss. 2, article no. 2000997. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000997>

5. Zuo D., Tian G., Li X., Chen D., Shu K. Recent progress in surface coating of cathode materials for lithium ion secondary batteries. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 706, pp. 24–40. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.230>

6. Kulova T. L., Skundin A. M. Temperature effects on the performance of lithium-ion and sodium-ion batteries. *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, iss. 7, pp. 700–705. <https://doi.org/10.1134/S1023193521070089>
7. Hettesheimer T., Neef C., Rosellón Inclán I., Link S., Schmaltz T., Schuckert F., Stephan A., Stephan M., Thielmann A., Weymann L., Wicke T. *Lithium-ion battery roadmap – industrialization perspectives towards 2030*. Karlsruhe, Germany, Fraunhofer Institute for systems and innovation research, 2023. 105 p. <https://doi.org/10.24406/publica-2153>
8. Zhang L., Yabu T., Taniguchi I. Synthesis of spherical nanostructured $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{3+} and Ti^{4+} ; $0 < x < 0.2$) via a single-step ultrasonic spray pyrolysis method and their high rate charge–discharge performances. *Mat. Res. Bull.*, 2009, vol. 44, pp. 707–713. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.017>
9. Park O. K., Cho Y., Lee S., Yoo H.-Ch., Cho J. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 1621–1633. <https://doi.org/10.1039/C0EE00559B>
10. Cho J., Thackeray M. M. Structural changes of LiMn_2O_4 spinel electrodes during electrochemical cycling. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, iss. 10, pp. 3577–3581. <https://doi.org/10.1149/1.1392517>
11. Zhuravlev V. D., Shchekoldin S. I., Andryushin S. E., Sherstobitova E. A., Nefedova K. V., Bushkova O. V. Electrochemical characteristics and phase composition of lithium-manganese oxide spinel with excess lithium $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 157–170. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170> (in Russian).
12. Xia Y., Zhou Y., Yoshio M. Capacity fading on cycling of 4 V $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, iss. 8, pp. 2593–2600. <https://doi.org/10.1149/1.1837870>
13. Bhandari A., Bhattacharya J. Manganese dissolution from spinel cathode: Few unanswered questions. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 164, pp. A106–A127. <https://doi.org/10.1149/2.0101614jes>
14. Sycheva V. O., Churikov A. V. The lithium-manganese spinels: The methods of enhancement of their stability and power intensity. *Electrochemical Energetics*, 2009, vol. 9, no. 4, pp. 175–187. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2009-9-4-175-187> (in Russian).
15. Koshkina A. A., Yaroslavtseva T. V., Ukshe A. Kuznetsov M. V., Surikov V. T., Bushkova O. V. Surface degradation of lithium–manganese spinel in contact with lithium-hexafluorophosphate-containing electrolyte solution. *Russ. J. Electrochem.*, 2024, vol. 60, iss. 4, pp. 263–282. <https://doi.org/10.1134/S1023193524040049>
16. Li C., Zhang H. P., Fu L. J., Liu H., Wu Y. P., Rahm E., Holze R., Wu H. Q. Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, iss. 19, pp. 3872–3883. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.015>
17. Nisar U., Muralidharan N., Essehli R., Amin R., Belharouak I. Valuation of surface coatings in high-energy density lithium-ion battery cathode materials. *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 38, pp. 309–328. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.03.015>
18. Ito Y., Miyauchi K., Oi T. Ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ thin films. *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, vol. 57, pp. 389–400.
19. Jinlian L., Xianming W., Shang C. H. Enhanced high temperature performance of LiMn_2O_4 coated with Li_3BO_3 solid electrolyte. *Bull. Mater. Sci.*, 2013, vol. 36, iss. 4, pp. 687–691. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0513-9>
20. Chan H.-W., Duh J.-G., Sheen S.-R. Electrochemical performance of LBO-coated spinel lithium manganese oxide as cathode material for Li-ion battery. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 188–189, pp. 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.065>
21. Şahan H., Göktepe H., Patat Ş., Ülgen A. The effect of LBO coating method on electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode material. *Solid State Ionics*, 2008, vol. 178, pp. 1837–1842. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.024>
22. Zhu R., Zhang S., Guo Q., Zhou Y., Li J., Wang P., Gong Z. More than just a protection layer: Inducing chemical interaction between Li_3BO_3 and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ to achieve stable high-rate cycling cathode materials. *Electrochimica Acta*, 2020, vol. 324, article no. 136074. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136074>
23. Ying J., Wan C., Jiang C. Surface treatment of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries. *J. Power Sources*, 2001, vol. 102, iss. 1–2, pp. 162–166. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00795-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00795-9)
24. Chen S., Chen L., Li Y., Su Y., Lu Y., Bao L., Wang J., Wang M., Wu F. Synergistic effects of stabilizing the surface structure and lowering the interface resistance in improving the low-temperature performances of layered lithium-rich materials. *ACS Appl. Materials and Interfaces*, 2017, vol. 9, iss. 10, pp. 8641–8648. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13995>
25. Zhuravlev V. D., Nefedova K. V., Evshchik E. Yu., Sherstobitova E. A., Kolmakov V. G., Dobrovolsky Yu. A., Porotnikova N. M., Korchun A. V., Shikhovtseva A. V. Effect of lithium borate coating on the electrochemical properties of LiCoO_2 electrode for lithium-ion batteries. *Chimica Techno Acta*, 2021, vol. 8, iss. 1, article no. 20218101. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.1.01>
26. Nefedova K. V., Zhuravlev V. D., Yagodin V. V., Kuznetsov M. V., Skachkov V. M., Bushkova O. V., Murzakaev A. M., Evshchik E. Y. The effect of the lithium borate surface layer on the electrochemical properties of the lithium-ion battery positive electrode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. *Russ. J. Electrochemistry*, 2021, vol. 57, iss. 11, pp. 1055–1069. <https://doi.org/10.1134/S1023193521100104>

27. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. Microstructure and electrochemical properties of LBO-coated Li-excess $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode material at elevated temperature for Li-ion battery. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, iss. 18, pp. 3645–3651. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.018>
28. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. Surface treatment of the lithium boron oxide coated LiMn_2O_4 cathode material in Li-ion battery. *Key Eng. Mater.*, 2007, vol. 280–283, pp. 671–676. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.280-283.671>
29. Choi S. H., Kim J. H., Ko Y. N., Kang Y. Ch. Electrochemical properties of boron-doped LiMn_2O_4 nanoparticles covered with glass material prepared by high temperature flame spray pyrolysis. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, pp. 1146–1162. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14087-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14087-9)
30. Amatucci G., Blyr A., Sigala C., Alfonse P., Tarascon J. Surface treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels for improved elevated temperature performance. *Solid State Ionics*, 1997, vol. 104, iss. 1–2, pp. 13–25. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00407-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00407-4)
31. Choi S. H., Kim J. H., Ko Y. N., Hong Y. J., Kang Y. C. Electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ glass-modified LiMn_2O_4 powders prepared by spray pyrolysis process. *J. Power Sources*, 2012, vol. 210, pp. 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.016>
32. Galakhov F. Ya. *Diagrammy sostojaniya sistem tugoplavkikh oksidov: spravochnik. Vyp. 5. Dvojnye sistemy. Ch. I* [State diagrams of refractory oxide systems: Handbook. Vol. 5. Dual systems. Part I]. Leningrad, Nauka, 1985. 284 p. (in Russian).
33. Rouse G., Baptiste B., Lelong G. Crystal Structures of $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ and $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ and application of the dimensional reduction formalism to lithium dorates. *Inorg. Chem.*, 2014, vol. 53, iss. 12, pp. 6034–6041. <https://doi.org/10.1021/ic500331u>
34. Zhuravlev V. D., Pachuev A. V., Nefedova K. V., Ermakova L. V. Solution-combustion synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries. *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.*, 2018, vol. 27, iss. 3, pp. 154–161. <https://doi.org/10.3103/S1061386218030147>
35. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*, 1993, vol. 192, iss. 1–2, pp. 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
36. Ma S., Noguchi H., Yoshio M. An observation of peak split in high temperature CV studies on Li-stoichiometric spinel LiMn_2O_4 electrode. *J. Power Sources*, 2004, vol. 125, iss. 2, pp. 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.010>
37. Lee Y. S., Hideshima Y., Sun Y. K., Yoshio M. The effects of lithium and oxygen contents inducing capacity loss of the LiMn_2O_4 obtained at high synthetic temperature. *J. Electroceramics*, 2002, vol. 9, pp. 209–214. <https://doi.org/10.1023/a:1023221410721>
38. Veluchamy A. Boron-substituted manganese spinel oxide cathode for lithium ion battery. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, iss. 2, pp. 161–171. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00856-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00856-6)
39. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B*, 1969, vol. 25, iss. 5, pp. 925–946. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
40. Gao S., Shi B., Liu J., Wang L., Zhou C., Guo C., Zhang J., Li W. Boron doping and LiBO_2 coating synergistically enhance the high-rate performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, vol. 9, iss. 15, pp. 5322–5333. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09265>
41. Zhang X.-D., Shi J.-L., Liang J.-Y., Wang L.-P., Yin Y.-X., Jiang K.-C., Guo Y.-G. An effective LiBO_2 coating to ameliorate the cathode/electrolyte interfacial issues of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ in solid-state Li batteries. *J. Power Sources*, 2019, vol. 426, pp. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.017>
42. Han C.-G., Zhu C., Saito G., Akiyama T. Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 surface-modified by a Mn^{4+} -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 209, pp. 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.075>
43. Xiong L., Xu Y., Tao T., Song J., Goodenough J. B. Excellent stability of spinel LiMn_2O_4 -based composites for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 24563–24568. <https://doi.org/10.1039/C2JM34717B>
44. Ferreira E., Lima M., Zannotto E. DSC method for determining the liquidus temperature of glass-forming systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, vol. 93, pp. 3757–3763. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03976.x/>
45. Skvortsova I. A., Orlova E. D., Boev A. O., Aksyonov D. A., Moiseev I., Pazhetnov E. M., Savina A. A., Abakumov A. M. Comprehensive analysis of boron-induced modification in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ positive electrode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2023, vol. 583, article no. 233571. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233571>

Поступила в редакцию 29.03.2024; одобрена после рецензирования 13.05.2024; принята к публикации 03.06.2024
The article was submitted 29.03.2024; approved after reviewing 13.05.2024; accepted for publication 03.06.2024

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 103–112

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 103–112

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-103-112>, EDN: AICCCQ

Научная статья

УДК 544.1+544.015.3+544.018.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫЯВЛЕНИЕ СОСТАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ НИЗКОПЛАВКИХ СМЕСЕЙ В СТАБИЛЬНОМ ТРЕУГОЛЬНИКЕ LiF-NaF-KCl ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$

А. В. Бурчаков[✉], У. А. Емельянова, И. К. Гаркушин, Е. М. Дворянова, А. А. Финогенов

*Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244*

Бурчаков Александр Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия», avburchakov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3202-3405>

Емельянова Ульяна Александровна, аспирант кафедры «Общая и неорганическая химия», uliana_sergeeva@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6137-249X>

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и неорганическая химия», gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Дворянова Екатерина Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия», dvoryanova_kat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4370-0990>

Финогенов Антон Александрович, аспирант, ассистент кафедры «Общая и неорганическая химия», tonyfriman@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8356-9347>

Аннотация. Галогениды щелочных металлов находят применение в качестве теплоаккумулирующих материалов, электролитов для химических источников тока, растворителей неорганических веществ. Построена 3D модель фазовых равновесных состояний квазитройной системы LiF-NaF-KCl, являющейся стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$, с применением программ трехмерной векторной графики. На основе 3D модели впервые построены политермические, изотермические разрезы и политерма кристаллизации фаз. Стабильный характер треугольника LiF-NaF-KCl подтвержден термодинамическим расчетом для нескольких температур взаимодействия смесей веществ, входящих в нестабильный треугольник LiCl-NaF-KF. Политерма кристаллизации позволяет выбрать составы смесей в диапазоне температур 590–650 и 590–700°C для практического использования в качестве расплавляемых электролитов среднетемпературных химических источников тока.

Ключевые слова: электролит плавкости, галогениды щелочных металлов, 3D модель, фазовый комплекс, квазитройная система, политермический разрез, изотермический разрез, политерма кристаллизации фаз

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

Для цитирования: Бурчаков А. В., Емельянова У. А., Гаркушин И. К., Дворянова Е. М., Финогенов А. А. Моделирование фазового комплекса и экспериментальное выявление составов электролитных низкоплавких смесей в стабильном треугольнике LiF-NaF-KCl четырехкомпонентной взаимной системы $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$ // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 103–112. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-103-112>, EDN: AICCCQ

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

Article

Phase complex modeling and experimental identification of the compositions of low-melting electrolyte mixtures in the stable triangle LiF-NaF-KCl of the quaternary reciprocal system $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$

A. V. Burchakov[✉], U. A. Emelyanova, I. K. Garkushin, E. M. Dvoryanova, A. A. Finogenov

Samara State Technical University
building no. 244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia

Alexander V. Burchakov, av-burchakov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3202-3405>

Ulyana A. Emelyanova, uliana_sergeeva@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6137-249X>

Ivan K. Garkushin, gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Ekaterina M. Dvoryanova, dvoryanova_kat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4370-0990>

Anton A. Finogenov, tonyfriman@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8356-9347>

Abstract. Alkali metal halides are used as heat-storing materials, electrolytes for chemical power sources and solvents for inorganic substances. Using three-dimensional vector graphics software, a 3D model of the phase equilibrium states of the quasi-ternary system LiF-NaF-KCl, which is a stable triangle of the four-component reciprocal system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-$, was constructed. Based on the 3D model, the polythermal and isothermal sections and the polytherm of crystallization of the phases were constructed for the first time. The stable nature of the LiF-NaF-KCl triangle is confirmed by thermodynamic calculations for several temperatures of interaction of mixtures of the substances being a part of the unstable LiCl-NaF-KF triangle. The crystallization polytherm allows us to select mixture compositions in the temperature range from 590 to 650 and from 590 to 700°C for practical use as molten electrolytes for mid-temperature chemical current sources.

Keywords: fusibility electrolyte, alkali metal halides, 3D model, phase complex, quasi-ternary system, polythermal section, isothermal section, phase crystallization polytherm

Acknowledgments. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSE-2023-0003) as part of the state task of the Samara State Technical University.

For citation: Burchakov A. V., Emelyanova U. A., Garkushin I. K., Dvoryanova E. M., Finogenov A. A. Phase complex modeling and experimental identification of the compositions of low-melting electrolyte mixtures in the stable triangle LiF-NaF-KCl of the quaternary reciprocal system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-$. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 103–112 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-103-112>, EDN: AICCCQ

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

ВВЕДЕНИЕ

В современной технике и технологии значительное количество процессов связано с применением смесей галогенидов лития, натрия и калия в качестве теплоаккумулирующих материалов [1–8], электролитов для химических источников тока [9–13]. Возрождается интерес к реакторам с расплавами солей, в которых используются хлоридные и фторидные эвтектики [14–16]. В этих работах приведены и другие области применения смесей солей как в расплавленном, так и твердом состояниях. Применение расплавов в различных областях промышленности и научных исследованиях основано на изучении свойств расплавов и химических процессов, протекающих в них [17–26]. Применяемые солевые смеси галогенидов включают два или три компо-

нента. Это связано со сложностью исследования систем с числом компонентов четыре и более. Для выявления перспективных в прикладном отношении сплавов необходимы данные о фазовых равновесиях с участием указанных солей [27].

Целью настоящей работы является построение 3D модели фазового комплекса системы LiF-NaF-KCl, описание и исследование химического взаимодействия, выявление области концентраций низкоплавкой смесей для возможного практического применения в качестве электролитов химических источников тока и расплавов-растворителей неорганических веществ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работе [28] предлагается методика построения фазового комплекса трехкомпо-

нентной системы в виде 3D-модели. Технология основана на координатном методе построения точек, полученных экспериментально. В качестве расчетной программы служит МО Excel в качестве графической программы – редактор трехмерной векторной графики, программа автоматизированного проектирования КОМПАС-3D [29,30]. (Лицензионное соглашение Самарского государственного технического университета на использование программного комплекса автоматизированных систем, разработанного ЗАО «АСКОН» К-09-000285).

3D моделирование фазового комплекса квазитройной системы LiF-NaF-KCl. Квазитройная система LiF-NaF-KCl является стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы $Li^+, Na^+, K^+ || F, Cl$ и исследована в работе [31]. Призма составов приведена на рис. 1. Используя данные по двойной (LiF-NaF) и квазидвойным (LiF-KCl, NaF-KCl) системам, построили 3D-модель системы LiF-NaF-KCl (рис. 2). На модели отражены три поверхности кристаллизации LiF, NaF (ограниченный

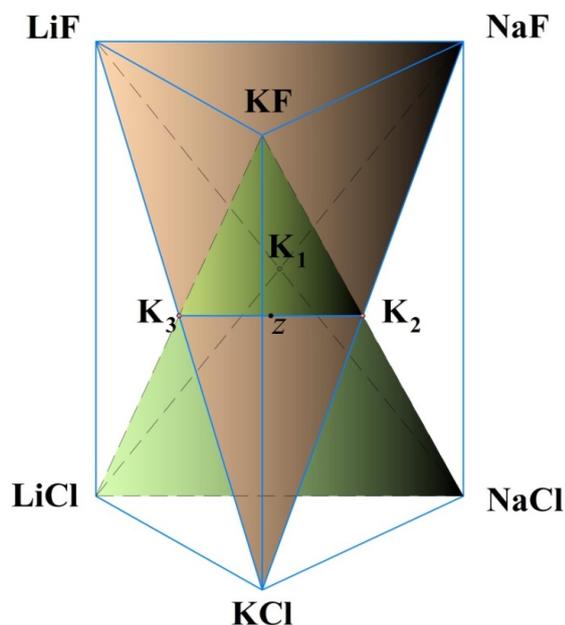


Рис. 1. Расположение линий конверсии в призме составов системы $Li^+, Na^+, K^+ || F, Cl$

Fig. 1. The location of conversion lines in the prism of the compositions of the system $Li^+, Na^+, K^+ || F, Cl$

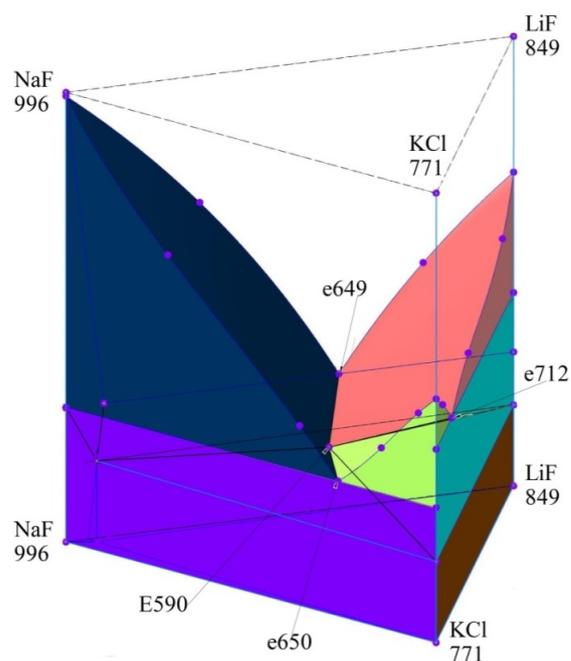


Рис. 2. Компьютерная 3D модель квазитройной системы LiF-NaF-KCl

Fig. 2. The 3D computer model of the quasi-ternary system LiF-NaF-KCl

твердый раствор – ОТР) и KCl, которые пересекаются по трем моновариантным кривым, сходящимся в тройной эвтектике E 590.

Приведенная модель позволяет построить политермические и изотермические разрезы. На рис. 3, а приведена $T-x$ -диаграмма разреза MN ($M - 30$ мол.% LiF + 70 мол.% KCl; $N - 30$ мол.% LiF + 70 мол.% NaF), параллельного стороне KCl-NaF треугольника составов. На рис. 3, б представлена $T-x$ -диаграмма разреза K_3R ($K_3 - 50$ мол.% LiF + 50 мол.% KCl; $R - 50$ мол.% LiF + 50 мол.% NaF), также параллельного стороне KCl-NaF треугольника составов. На рис. 3, в изображен изотермический разрез при температуре 620°C. На рис. 3, г приведена политерма кристаллизации, построенная из 3D модели квазитройной системы LiF-NaF-KCl.

Химическое взаимодействие в трехкомпонентных взаимных системах четырехкомпонентной взаимной системы. Расчет энтальпий и энергий Гиббса реакций

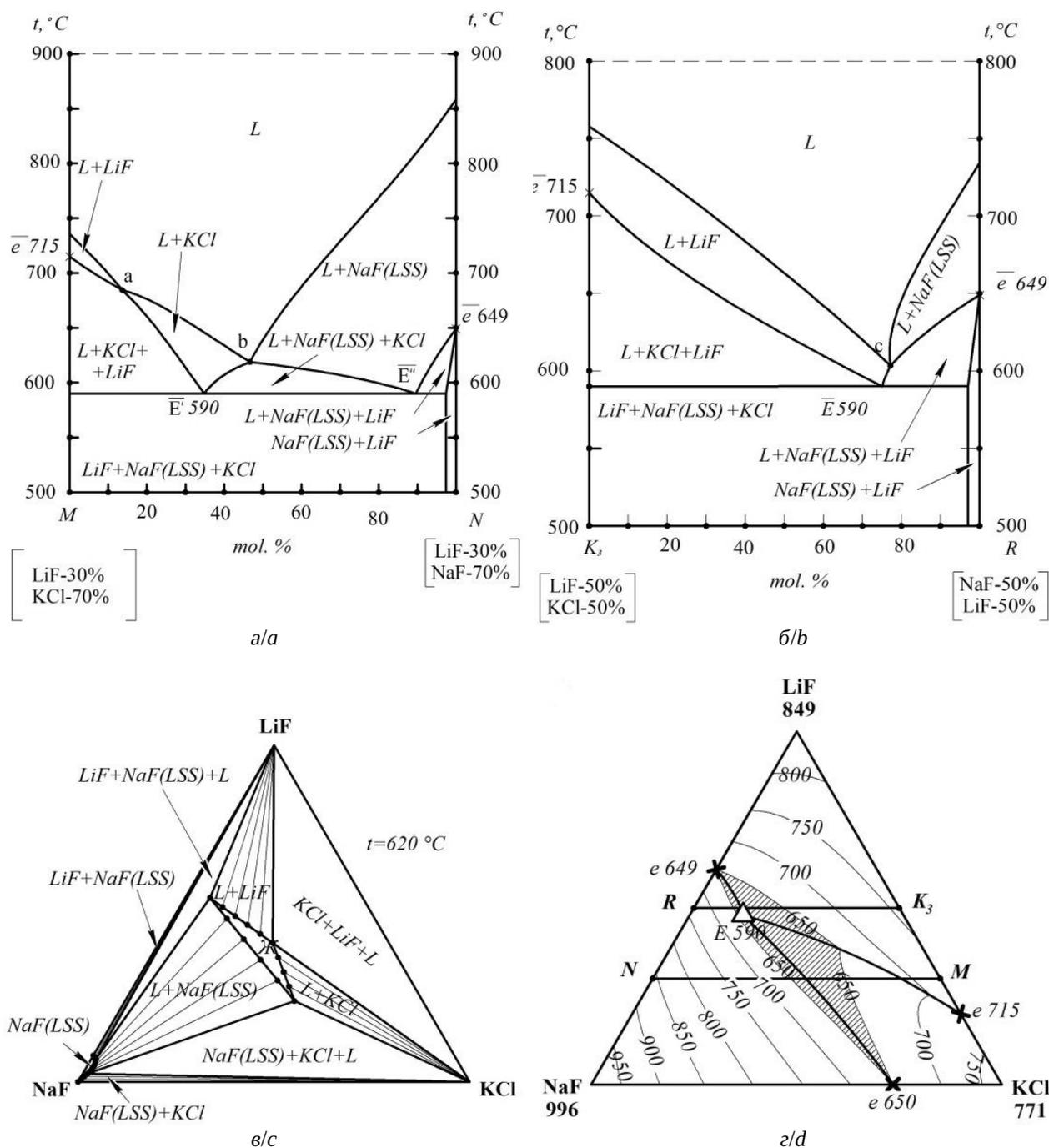


Рис. 3. Результаты анализа 3D модели фазового комплекса системы LiF-NaF-KCl: а и б – $T-x$ -диаграммы политермических разрезов MN и K_3R ; в – изотермический разрез при температуре 620°C ; г – политерма кристаллизации квазитройной системы

Fig. 3. The results of the analysis of the 3D model of the phase complex of the LiF-NaF-KCl system: a and b – $T-x$ diagrams of the polythermal sections MN and K_3R ; c – the isothermal section at the temperature of 620°C ; d – the polytherm of crystallization of a quasi-ternary system

обмена в смеси, отвечающей центральной точке z линии конверсии $K_2 - K_3$ (см. рис. 1) [32–38] для температур 298, 400, 600, 800

и 1000 К (табл. 1), показал незначительные отклонения в определении направления реакций обмена при указанных температурах.

Таблица 1 / Table 1

Энтальпии и энергии Гиббса, отвечающие смеси z центральной точки линии конверсии $K_2 - K_3$ системы $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$

Enthalpies and Gibbs energies corresponding to the mixture z of the central point of the $K_2 - K_3$ conversion line of the $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$ system

Центральная точка линии конверсии	Реакция	Температура, К	Энтальпия реакции, $-\Delta_r H$, кДж	Энергия Гиббса, $-\Delta G_r$, кДж
т. z ($K_2 - K_3$)	NaCl + LiCl + 2KF = LiF + NaF + 2KCl	298	108.658	104.908
		400	109.560	103.992
		600	110.294	101.033
		800	110.617	100.025
		1000	130.684	92.054

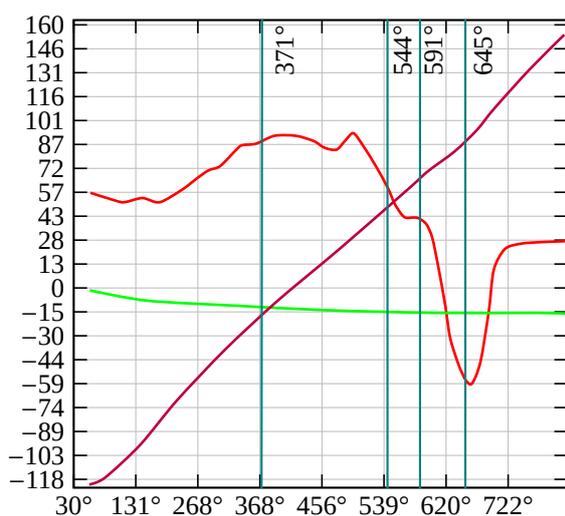
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили методом термогравиметрического анализа на установке Дериватограф Q-1500 D (МОМ, Венгрия). Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла

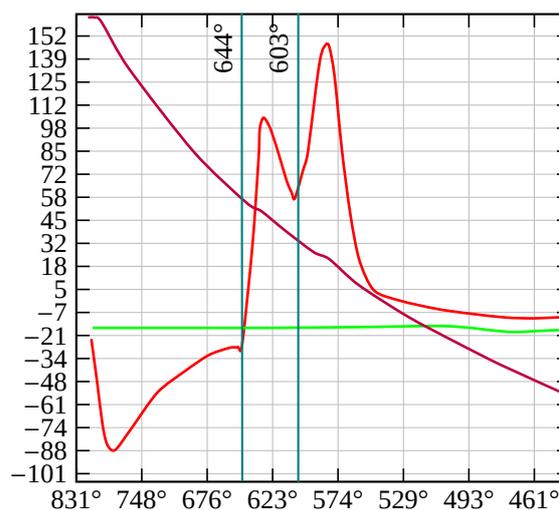
15 К/мин. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный оксид алюминия квалификации чда. Точность измерения температур составляла $\pm 2.5^\circ\text{C}$, при точности взвешивания составов 0.1% на электронных весах Adventurer Ohaus RV 214 (Ohaus, США). Рентгенофазовый анализ образцов осуществлен на дифрактометре ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) [39]. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$, монохроматизация осуществлялась с использованием β -никелевого фильтра ($I = 15 \text{ mA}$, $U = 30 \text{ kV}$).

Взаимодействие из порошков, отвечающих смеси центральной точке линии конверсии $K_2 - K_3$ системы $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$. Для подтверждения стабильности треугольника LiF-NaF-KCl (система $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$) (см. рис. 1) исследовано взаимодействие порошкообразной гомогенизированной смеси 50% KF + 25% LiCl + 25% NaCl (см. рис. 1, т. z , линия конверсии $K_2 - K_3$).

Кривая нагрева смеси (мол.%) 50% KF + 25% LiCl + 25% NaCl (рис. 4, а) содержит несколько термоэффектов – не слишком выразительный экзоэффект при 371°C ,



a/a



б/б

Рис. 4. Дериватограмма для смеси порошков 50 мол.% KF + 25 мол.% LiCl + 25 мол. NaCl: а – при нагревании; б – при охлаждении после расплавления (цвет онлайн)

Fig. 4. Derivatogram for the mixture of powders of 50 mol%. KF + 25 mol. LiCl + 25 mol% NaCl: a – when heated; b – when cooling after being molten (color online)

эндоэффект при 544°C и эндоэффект при 596°C, заканчивающийся при 645°C. На кривой охлаждения (рис. 4, б) фиксируются два экзоэффекта при температурах 644 и 603°C. О завершении реакции обмена свидетельствует рентгенограмма продуктов реакции, на которой отмечаются рефлексы, отвечающие фазам LiF + KCl + NaF(ОТР) (рис. 5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

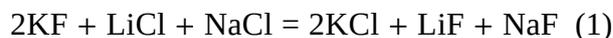
Политермический разрез NM (см. рис. 3, а) пересекает три поверхности кристаллизации компонентов LiF, KCl и NaF(ОТР). *Tx*-диаграмма разреза представлена однофазным полем жидкой фазы выше ликвидуса, ветви кривых кристаллизации LiF и KCl пересекаются в точке а, KCl и NaF(ОТР) – в точке б. На диаграмме отмечены четыре двухфазных поля (Ж + LiF, Ж + KCl, Ж + NaF(ОТР), LiF + NaF(ОТР)) и четыре трехфазных поля (Ж + LiF + KCl, Ж + KCl + NaF(ОТР), Ж + LiF + NaF(ОТР), LiF + KCl + NaF(ОТР)). На разрезе отражается тройная эвтектика двумя проекциями \bar{E}' и \bar{E}'' из полюсов кристаллизации KCl и NaF(ОТР). В правом углу *Tx*-диаграммы отмечена узкая двухфазная область NaF(ОТР) + LiF.

Политермический разрез RK₃ (см. рис. 3, б) отображает в ликвидусе ветви кристаллизации LiF и NaF(ОТР), пересекающиеся в точке в, к которой также подходит кривая вторичной кристаллизации NaF(ОТР) и LiF. Ветви вторичной кристаллизации пересекаются в точке Е 590, являющейся проекцией тройной эвтектики на плоскость разреза K_3K_2 (линия конверсии K_2K_3).

На изотермическом разрезе при 620°C (см. рис. 3, в) приведены два однофазных поля – Ж и NaF(ОТР), пять двухфазных полей – LiF + NaF(ОТР), Ж + LiF, Ж + KCl, Ж + NaF(ОТР), NaF(ОТР) + KCl, три трехфазных поля – Ж + LiF + NaF(ОТР), Ж + LiF + KCl, Ж + KCl + NaF(ОТР).

3D модель позволила построить политерму кристаллизации (см. рис. 3, г), проекция которой на плоскость треугольника составов представлена тремя полями – LiF, KCl и NaF(ОТР). На ней выделена область концентраций низкоплавких смесей с температурами плавления 590–650°C.

На кривой нагревания смеси z (см. рис. 4, а) началу экзотермической реакции



отвечает экзоэффект при 371°C. Эндоэффект при 544°C соответствует температу-

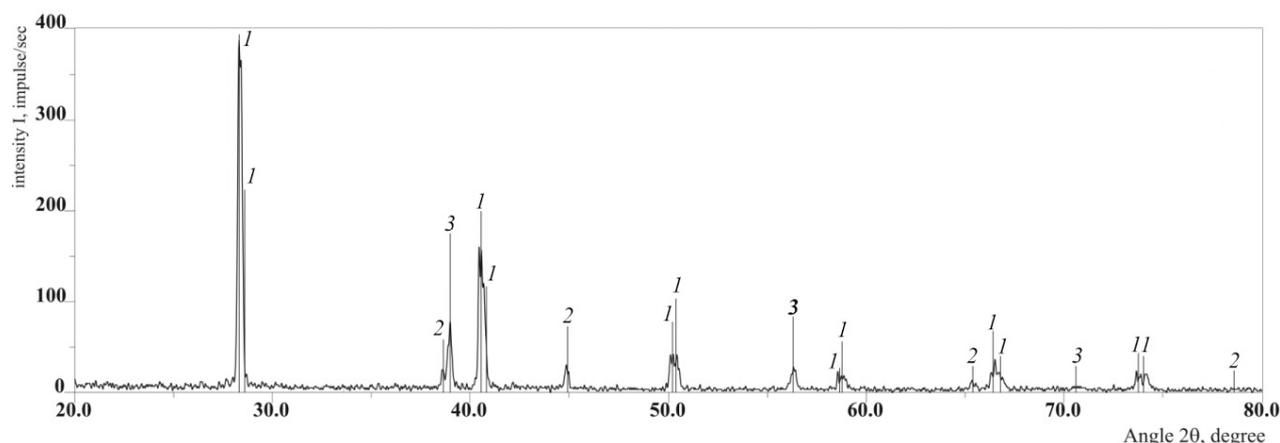


Рис. 5. Рентгенограмма образца состава 50 мол.% KF + 25 мол.% LiCl + 25 мол.% NaCl после реакции: 1 – KCl PDF 00-004-0587; 2 – LiF PDF 01-071-3743; 3 – NaF (ОТР) PDF 01-071-4682)

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of a sample having the composition of 50 mol%. KF + 25% mol. LiCl + NaCl 25% after reaction (1 – KCl PDF 00-004-0587; 2 – LiF PDF 01-071-3743; 3 – NaF (LSS) PDF 01-071-4682)

ре плавления четверной эвтектики в тетраэдре KCl-LiF-NaF-KF [31]. Окончательному плавлению смеси отвечает эндоэффект, начинающийся при 591°C и заканчивающийся при 645°C. Экзоэффект на кривой охлаждения при 644°C отвечает кристаллизации KCl(ОТР) (первичной кристаллизации) (рис. 4, б). Путь кристаллизации изображен на рис. 6. Второй термоэффект при 603°C накладывается на эвтектический экзоэффект при

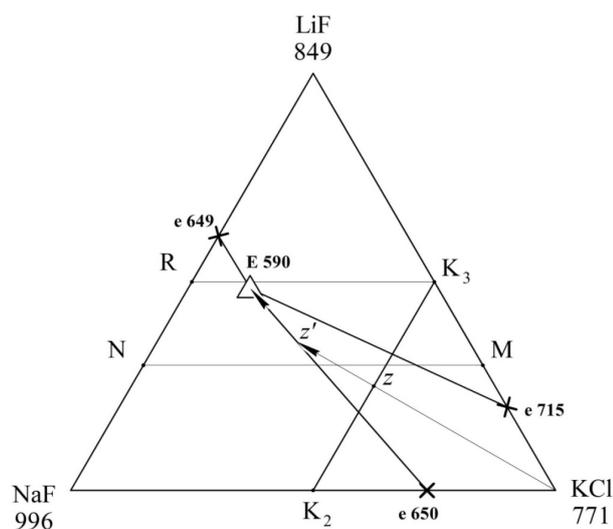


Рис. 6. Схема кристаллизации смеси z на линии конверсии $K_2 - K_3$ в стабильном треугольнике LiF-NaF-KCl

Fig. 6. The scheme of crystallization of the mixture z on the $K_2 - K_3$ conversion line in the stable triangle LiF-NaF-KCl

590°C, что видно из схемы кристаллизации (рис. 6). Фазы стабильного треугольника подтверждены данными РФА (см. рис. 5) смеси z (линия $K_2 - K_3$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В редакторе трехмерной векторной графики КОМПАС-3D построена трехмерная модель стабильного треугольника LiF-NaF-KCl, из которой получены два политермических разреза и изотермический разрез при 62°C. Данные разрезов позволили установить последовательность кристаллизующихся фаз и соотношение фаз. Впервые построена политерма кристаллизации стабильного треугольника LiF-NaF-KCl.

2. Рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса реакций для смеси в центральной точке z линии конверсии $K_2 - K_3$ четырехкомпонентной взаимной системы Li⁺, Na⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻. Показано, что необратимый характер взаимодействия сохраняется для стандартной температуры 298 К и температур 400, 600, 800 и 1000 К.

3. Выделена область концентраций низкотемпературных смесей на политерме с температурами плавления 590–650°C. Составы смесей в указанных концентрационных областях могут быть использованы в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошников С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.

2. Чернеева Л. И., Родионова Е. К., Мартынова Н. М. Энтальпия плавления солевых эвтектик. М.: Ин-т высоких температур АН СССР, 1980. № 3 (23). 56 с. (Серия: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ).

3. Ma L., Zhang C., Wu Yu., Lu Y. Comparative review of different influence factors on molten salt corrosion characteristics for thermal energy storage // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012. Vol. 235. Article number 111485. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111485>

4. Caraballo A., Galán-Casado S., Caballero Á., Serena S. Molten Salts for Sensible Thermal Energy

Storage: A Review and an Energy Performance Analysis // Energies. 2021. Vol. 14. Article number 1197. 15 p. <https://doi.org/10.3390/en14041197>

5. Bauer T., Odenthal Ch., Bonk A. Molten Salt Storage for Power Generation // Chemie Ingenieur Technic. 2021. Vol. 93, № 4. P. 534–546. <https://doi.org/10.1002/cite.202000137>

6. Yuan K., Shi J., Aftab W., Qin M., Usman A., Zhou F., Lv Y., Gao S., Zou R. Engineering the thermal conductivity of functional phase-change materials for heat energy conversion, storage, and utilization // Advanced Functional Materials. 2020. Vol. 30. Article number 1904228. 31 pp. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>

7. Бабаев Б. Д. Высокотемпературные фазопереходные теплоаккумулирующие материалы на ос-

нове системы Li,Na,Ca,Ba||F,MoO₄ и их свойства // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52, № 4. С. 568.

8. Вердиева З. Н., Вердиев Н. Н., Мусаева П. А., Сириева Я. Н. Тепловое аккумулирование на базе эвтектик солевых систем из галогенидов и сульфатов щелочноземельных металлов // Химическая термодинамика и кинетика : сб. материалов XI Междунар. науч. конф. Великий Новгород : Изд-во Новгород. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого, 2021. С. 51.

9. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.

10. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991. 264 с.

11. Баталов Н. Н. Высокотемпературная электрохимическая энергетика. Успехи и проблемы // XI Междунар. конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов : тез. докл. : в 2 т. Екатеринбург, УрО РАН, 1998. Т. 1. С. 3–4.

12. Masset P., Guidotti R. A. Review Thermal activated (thermal) battery technology. Part. II. Molten salt electrolytes // J. Power Sources. 2007. Vol. 164. P. 397–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>

13. Khokhlov V. A. On the Classification of Molten Salt Electrolytes // Russian Metallurgy (Metally). 2010. Vol. 2010, № 2. P. 96–104. <https://doi.org/10.1134/S0036029510020047>

14. Блинкин В. Л., Новиков В. Н. Жидкосолевые ядерные реакторы. М. : Атомиздат, 1978. 111 с.

15. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наукова думка, 1988. 192 с.

16. Бабилов Л. Г., Баранов М. В., Бекетов А. Р., Васин Б. Д., Волкович В. А., Десятник В. Н., Казанцев Г. Н., Катышев С. Ф., Распопин С. П., Скуба О. В., Трифонов И. И., Трифонов К. И. Катышев Сергей Филиппович. Патент № 2577756 РФ, МПК G21C 3/42. Топливо энергетического реактора на быстрых нейтронах с активной зоной в виде солевого расплава для конверсии тория-232 в уран-233: № 2011152408/07 ; Заявл. 21.12.11 ; Опубл. 20.03.16 ; Бюль. № 8. 3 с.

17. Трифонов К. И., Заботин И. Ф., Катышев С. Ф., Никифоров А. Ф. Электропроводность расплавов смесей трихлорида гадолиния с хлоридами натрия и калия // Расплавы. 2017. № 6. С. 512–515.

18. Trifonov K. I., Zobotin I. F., Krotov V. E., Nikiforov A. F. Density and molar volume of molten GdCl₃-NaCl and GdCl₃-KCl binary mixtures // Russian metallurgy (Metally). 2019. № 8. P. 838–841.

19. Гаркушин И. К. Применение солевых, оксидно-солевых и оксидных составов в технологии // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь : Перм. гос. ун-т, 1984. С. 101–111.

20. Делимарский Ю. К. Химия ионных расплавов. Киев : Наук. думка, 1980. 323 с.

21. Присяжный В. Д., Кириллов С. А. Химические процессы в расплавленных солевых средах // Ионные расплавы. 1975. № 3. С. 82–90.

22. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. Vol. 130, № 1. P. 30–37.

23. Sangster J., Pelton A. D. Thermodynamic calculation of phase diagrams of 60 common-ion ternary systems with ordinary ions containing cations Li, Na, K, Rb, Cs and anions F, Cl, Br, I // J. Phase Equilibria and Diffusion. 1991. Vol. 12, iss. 5. P. 511–537.

24. Sangster J., Pelton A. D. Phase diagrams and thermodynamic properties of 70 binary alkaline-halide systems containing common ions // J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol. 16, № 3. P. 509–561.

25. Минченко В. И., Степанов В. П. Ионные расплавы: упругие и калориметрические свойства. Екатеринбург : УрО РАН, 2008. 340 с.

26. Janz G. J. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1988. Vol. 17. Supplement № 2. 319 p.

27. Гаркушин И. К., Кондратюк И. М., Дворянова Е. М., Данилушкина Е. Г. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2007. 148 с.

28. Бурчаков А. В. Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с участием хроматов и галогенидов щелочных металлов : дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2016. 195 с.

29. Ганин Н. Б. Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. 8-е изд., перераб. и доп. М. : ДМК Пресс, 2011. 320 с.

30. Kang J. 3D Stereo spatial phase diagram for typical complex ternary system // J. Kang. Material Sci. & Eng. 2019. Vol. 3, iss. 1. P. 38–40.

31. Гаркушин И. К., Чугунова М. В., Милов С. Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург : УрО РАН, 2011. 140 с.

32. Термические константы веществ : справочник / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ. 1981. Вып. 10, ч. 2. 300 с.

33. Barin I., Platzki Z. Thermochemical data of pure substances. Weinheim ; New York : VCH, 1995. 1885 p.

34. Радищев В. П. Многокомпонентные системы. М. : 1963. Деп. в ВИНТИ АН СССР, № 1516–63. 502 с.

35. Посытайко В. И. Методы исследования многокомпонентных систем. М. : Наука, 1978. 255 с.

36. Посытайко В. И., Васина Н. А., Грызлова Е. С. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных солевых систем // Докл. АН СССР. 1975. Т. 23, № 5. С. 1191–1194.

37. Козырева Н. А. Матрицы фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей // Докл. РАН. 1992. Т. 325, № 3. С. 530–535.

38. Трунин А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара : СамГТУ. 1997. 308 с.

39. Артемов Н. А., Чижов П. С. Практическое руководство по выполнению рентгенофазового анализа минералов с использованием программных комплексов Crystallographica Search–Match и Siroquant. М. : МГУ, 2009. 52 с.

REFERENCES

1. Vasina N. A., Gryzlova E. S., Shaposhnikova S. G. *Teplofizicheskie svoystva mnogokomponentnykh solevykh sistem* [Thermophysical properties of multi-component salt systems]. Moscow, Khimiia, 1984. 112 p. (in Russian).

2. Cherneeva L. I., Rodionova E. K., Martynova N. M. *Ental'piia plavleniia solevykh evtetik* [The enthalpy of melting of salt eutectic]. *Obzory po teplofizicheskim svoystvam veshchestv* [Reviews on the thermophysical properties of substances]. Moscow, Institute of High Temperatures of the USSR Academy of Sciences Publ., 1980, no. 3 (23). 56 p. (in Russian).

3. Ma L., Zhang C., Wu Yu., Lu Y. Comparative review of different influence factors on molten salt corrosion characteristics for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, vol. 235, article no. 111485. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111485>

4. Caraballo A., Galán-Casado S. Caballero Á., Serena S. Molten Salts for Sensible Thermal Energy Storage: A Review and an Energy Performance Analysis. *Energies*, 2021, vol. 14, article no. 1197. 15 p. <https://doi.org/10.3390/en14041197>

5. Bauer T., Odenthal Ch., Bonk A. Molten Salt Storage for Power Generation. *Chemie Ingenieur Technik*, 2021, vol. 93, no. 4, pp. 534–546. <https://doi.org/10.1002/cite.202000137>

6. Yuan K., Shi J., Aftab W., Qin M., Usman A., Zhou F., Lv Y., Gao S., Zou R. Engineering the thermal conductivity of functional phase-change materials for heat energy conversion, storage, and utilization. *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 30, article no. 1904228. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>

7. Babaev B. D. High-temperature phase-shifting heat storage materials based on the Li,Na,Ca,Ba||F,MoO₄ system and their properties. *High Temp.*, 2014, vol. 52, no. 4, pp. 541. <https://doi.org/10.1134/S0018151X14040038>

8. Verdieva Z. N., Verdiev N. N., Musaeva P. A. Sirieva Ya. N. Thermal accumulation based on eutectic salt systems made of halides and sulfates of alkaline earth metals. *Khimicheskaya termodinamika i kinetika: sb. materialov XI Mezhdunar. nauch. konf.* [Chemical Thermodynamics and Kinetics. Collection of materials of the XI International Scientific Conference]. Veliky Novgorod, Novgorod State University named after Yaroslav the Wise Publ., 2021, pp. 51 (in Russian).

9. *Khimicheskie istochniki toka: spravochnik*. Pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina [Korovin N. V.,

Skundin A. M., eds. *Chemical current sources: A reference book*. Moscow, MEI Publ., 2003. 740 p. (in Russian).

10. Korovin N. V. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical energy]. Moscow, Energoatomizdat, 1991. 264 p. (in Russian).

11. Batalov N. N. High-temperature electrochemical energy. Successes and challenges. *XI Mezhdunar. konf. po fiz. khimii i elektrokhemii rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov: Tez. dokl.* [XI International Conference on Physics. Chemistry and Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes: abstracts of reports]. Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 1998, vol. 1, pp. 3–4 (in Russian).

12. Masset P., Guidotti R. A. Review Thermal activated (thermal) battery technology Part II. Molten salt electrolytes. *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, pp. 397–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>

13. Khokhlov V. A. On the Classification of Molten Salt Electrolytes. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2010, vol. 2010, no. 2, pp. 96–104. <https://doi.org/10.1134/S0036029510020047>

14. Blinkin B. L., Novikov V. N. *Zhidkosolevye iadernye reaktory* [Liquid salt nuclear reactors]. Moscow, Atomizdat, 1978. 111 p. (in Russian).

15. Delimarskii Yu. K., Barchuk L. P. *Prikladnaya khimiya ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ionic melts]. Kiev, Naukova dumka, 1988. 192 p. (in Russian).

16. Babikov L. G., Baranov M. V., Beketov A. R., Vasin B. D., Volkovich V. A., Desyatnik V. N., Kazantsev G. N., Katyshev S. F., Raspopin S. P., Skibav O. V., Trifonov I. I., Trifonov K. I. Katyshev Sergei Filippovich. *Topливо energeticheskogo reaktora na bystrykh neitronakh s aktivnoi zonoii v vide solevogo rasplava dlia konversii toriia-232 v uran-233* [A fast neutron fuel and energy reactor with a salt melt core for the conversion of thorium-232 to uranium-233], Patent RF no. 2577756, 2016 (in Russian).

17. Trifonov K. I., Zabotin I. F., Katyshev S. F., Nikiforov A. F. Electrical conductivity of melts of mixtures of gadolinium trichloride with sodium and potassium chlorides. *Rasplavy* [Melts], 2017, no. 6, pp. 512–515 (in Russian).

18. Trifonov K. I., Zabotin I. F., Krotov V. E., Nikiforov A. F. Density and molar volume of molten GdCl₃–NaCl and GdCl₃–KCl binary mixtures. *Russian metallurgy (Metally)*, 2019, no. 8, pp. 838–841.

19. Garkushin I. K. The application of salt, oxide-salt and oxide compositions in technology. In: *Termicheskii analiz i fazovye ravnovesiia* [Thermal analysis and phase equilibria]. Perm, Perm State University Publ., 1984, pp. 101–111 (in Russian).
20. Delimarskii Yu. K. *Khimiia ionnykh rasplavov* [Chemistry of ionic melts]. Kiev, Nauk. dumka, 1980. 323 p. (in Russian).
21. Prisiazhnyi V. D., Kirillov S. A. Chemical processes in molten salt media. *Ionnye rasplavy* [Ionic melts], 1975, no. 3, pp. 82–90 (in Russian).
22. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, vol. 130, no. 1, pp. 30–37.
23. Sangster J., Pelton A. D. Thermodynamic calculation of phase diagrams of 60 common-ion ternary systems with ordinary ions containing cations Li, Na, K, Rb, Cs and anions F, Cl, Br, I. *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 1991, vol. 12, iss. 5, pp. 511–537.
24. Sangster J., Pelton A. D. Phase diagrams and thermodynamic properties of 70 binary alkaline-halide systems containing common ions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 1, no. 3, pp. 509–561.
25. Minchenko V. I., Stepanov V. P. *Ionnye rasplavy: uprugie i kalorimetricheskie svoistva* [Ionic melts: Elastic and calorimetric properties]. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2008. 340 p. (in Russian).
26. Janz G. J. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts. *J. of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, vol. 17, supplement no. 2. 319 p.
27. Garkushin I. K., Kondratiuk I. M., Dvorianova E. M., Danilushkina E. G. *Analiz, prognozirovanie i eksperimental'noe issledovanie riadov sistem iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh elementov* [Analysis, forecasting and experimental investigation of a series of systems made of halides of alkaline and alkaline earth elements]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2007. 148 p. (in Russian).
28. Burchakov A. V. *Modelirovanie fazovogo kompleksa mnogokomponentnykh sistem s uchastiem khromatov i galogenidov shchelochnykh metallov: dis. kand. khim. nauk* [Modeling of the phase complex of multicomponent systems involving chromates and alkali metal halides]. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Samara, 2016. 195 p. (in Russian).
29. Ganin N. B. *Proektirovanie i prochnostnoi raschet v sisteme KOMPAS-3D V13. 8-e izd., pererab. i dop.* [Design and strength calculation in the COMPAS-3D V13. 8th ed., revision. and add.]. Moscow, DMK Press, 2011. 320 p. (in Russian).
30. Kang J. 3D Stereo spatial phase diagram for typical complex ternary system. *J. Kang. Material Sci. & Eng.*, 2019, vol. 3, iss. 1, pp. 38–40.
31. Garkushin I. K., Chugunova M. V., Milov S. N. *Obrazovanie nepreryvnykh riadov tverdykh rastvorov v troinykh i mnogokomponentnykh solevykh sistemakh* [Formation of continuous rows of solid solutions in ternary and multicomponent salt systems]. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2011. 140 p. (in Russian).
32. *Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik. Pod red. V. P. Glushko* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Guide]. Moscow, VINITI, 1981. Iss. 10, ch. 2. 300 p. (in Russian).
33. Barin I., Platzki G. Thermochemical data of pure substances. Weinheim, New York, VCH, 1995. 1885 p.
34. Radishchev V. P. *Mnogokomponentnye sistemy* [Multicomponent systems]. Moscow, 1963. Dep. v VINITI AN SSSR [Dep. in the VINITI of the USSR Academy of Sciences], № 1516–63. 502 p. (in Russian).
35. Posypaiko V. I. *Metody issledovaniia mnogokomponentnykh sistem* [Research methods for multicomponent systems]. Moscow, Nauka, 1978. 255 p. (in Russian).
36. Posypaiko V. I., Vasina N. A., Gryzlova E. S. Conversion method for the study of multicomponent mutual salt systems. *Dokl. AN SSSR* [Dokl. USSR Academy of Sciences], 1975, vol. 23, no. 5, pp. 1191–1194 (in Russian).
37. Kozyreva N. A. Matrices of conversion figures of five-component reciprocal systems of 9 salts. *Dokl. RAN*, 1992, vol. 325, no. 3, pp. 530–535 (in Russian).
38. Trunin A. S. *Kompleksnaia metodologiia issledovaniia mnogokomponentnykh sistem* [Comprehensive methodology for the study of multicomponent systems]. Samara, SamGTU Publ., 1997. 308 p. (in Russian).
39. Artemov N. A., Chizhov P. S. *Prakticheskoe rukovodstvo po vypolneniju rentgenofazovogo analiza mineralov s ispol'zovaniem programmykh kompleksov Crystallographica Search-Match i Siroquant* [A practical guide to performing X-ray phase analysis of minerals using the Crystallographica Search-Match and Siroquant software packages]. Moscow, Moscow State University Publ., 2009. 52 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 10.04.2024; одобрена после рецензирования 10.05.2024; принята к публикации 10.06.2024
The article was submitted 10.04.2024; approved after reviewing 10.05.2024; accepted for publication 10.06.2024

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

Учредители:

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

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

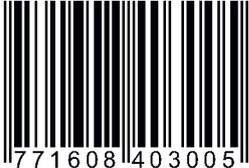
Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций — свидетельство серия ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

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 21.06.2024. Подписано в свет 28.06.2024. Формат 60 × 84/8.
Усл. печ. л. 6.76 (7.25). Тираж 100. Заказ 65-Г.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 4 0 0 2