

УДК 541.136

ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ

А. В. Иванищев[✉]

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

[✉] E-mail: ivanischevav@inbox.ru

Поступила в редакцию 10.04.2018 г.

В обзоре изложены сведения о современных методах и подходах к получению твёрдых литий-аккумулирующих соединений разнообразных классов, их модифицированию с целью повышения свойств накопления ионов лития в структуре, ускорения кинетики обратимого внедрения лития, формирования электроактивных композитов на основе этих соединений и в дальнейшем формирования композитных электродных слоёв на металлической подложке с использованием этих композитов. Приводится сравнительный анализ литературных сведений, а также результатов, полученных самим автором.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, интеркаляционные соединения лития, катодные и анодные материалы, структура, морфология, гранулометрический состав, электрохимические характеристики.

APPROACHES TO THE CREATION OF ELECTRODES BASED ON LITHIUM INTERCALATION COMPOUNDS

Aleksandr V. Ivanishchev[✉], ORCID: 0000-0001-9116-4809, ivanischevav@inbox.ru

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

Received 16 April 2018

The review contains information on modern methods and approaches to the obtaining of solid lithium-accumulating compounds of various classes, their modification with the purpose of increasing the properties of accumulation of lithium ions in the structure, accelerating the kinetics of reversible lithium insertion, the formation of electroactive composites based on these compounds, composite electrode layers on a metal substrate using these composites. The review provides a comparative analysis of the literature data, as well as the results obtained by the author himself.

Key words: lithium-ion battery, lithium intercalation compounds, cathode and anode materials, structure, morphology, particle size distribution, electrochemical characteristics.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-51-76

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с обострившимися проблемами экологии, а также ускоряющимися темпами истощения запасов традиционных видов топлива, всё большее внимание правительств индустриально развитых стран и международного научного сообщества уделяется вопросам поиска новых и повышения эффективности существую-

щих альтернативных способов энергообеспечения технических устройств. В наибольшей степени это касается автономных энергопотребителей, поскольку для них требуются компактные и высокоэнергетические источники энергии, эквивалентные по характеристикам традиционным установкам, использующим углеводородное топливо. Среди всех возможных устройств энергообеспечения наиболее подходящими для решения

данной проблемы оказываются электрохимические преобразователи энергии. Среди таковых на первое место выступают литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), технология которых демонстрирует неуклонный прогресс вот уже третье десятилетие. Однако цена этого прогресса высока: требуются постоянные усилия различных отраслей фундаментальных и прикладных наук, создание новых междисциплинарных научных направлений. К таковым можно отнести комплекс знаний, обозначаемый как электрохимическое материаловедение. Оно объединяет междисциплинарные подходы к разработке материалов и компонентов ЛИА, всестороннему исследованию их характеристик, выработке способов их повышения и оптимизации.

Интеркаляционные соединения лития [1–3] были известны исследователям более чем за десятилетие до появления первого коммерческого образца ЛИА с использованием электродных материалов на основе межслоевых соединений углерода (графита) и слоистого оксида кобальта-лития. Новый качественный скачок, позволивший существенно повысить безопасность ЛИА и расширить сферу их применения, был сделан в 1997 г. группой исследователей под руководством Дж. Гудэнафа [4, 5]. Множество потенциальных кандидатов, могущих составить основу электродов ЛИА, известно и сейчас, однако создание новых электродных материалов на их основе идёт с существенной задержкой. Возможным ответом на этот вопрос является тот факт, что литий-аккумулирующие соединения требуют определённой адаптации, чтобы они могли стать электродными материалами. Такая адаптация заключается в многоуровневой структурно-морфологической организации материала. В числе известных подходов к этой проблеме: модифицирование кристаллической структуры путём введения различных примесей, регулирование размера и формы частиц, размещение частиц в среде токопроводящего компонента, придание ориентации частицам в массиве, по-

верхностное и объёмное модифицирование частиц, придание внутренней неоднородности состава, формирование композита из частиц литий-аккумулирующего компонента и нанесение его на поверхность токопроводящей подложки и многие другие способы. Оптимальное их сочетание позволяет в максимальной степени использовать потенциальные возможности литий-аккумулирующих соединений. В арсенале исследователей имеется широкий спектр методов получения электродных материалов: твердофазный метод [6], золь-гель метод [7], гидротермальный метод [8], метод пиролиза аэрозоля [9], метод вымораживания [10], метод электроплетения [11], метод электростатического осаждения аэрозоля [12], реологический метод [13], ионотермальный метод [14]. Для формирования вспомогательных компонентов электроактивных композитов исследователи используют различные прекурсоры: глюкозу [15], крахмал [16], лимонную кислоту [17] и многие другие.

Успешная разработка электродных материалов ЛИА невозможна без глубокого понимания фундаментальных закономерностей процессов, происходящих в таких материалах. Отличие подходов к рассмотрению процессов в интеркаляционных электрохимических системах от подходов классической электрохимии обусловлено тем, что в интеркаляционных системах наибольшее значение имеют процессы в объёме частиц материала, в то время как в классической электрохимии определяющими процессами являются процессы на поверхности электрода. Кроме того, электрохимические процессы в таких материалах тесно сопряжены с процессами структурных и морфологических преобразований в материале. Это требует применения комплекса методов исследования структуры и морфологии интеркаляционного электрода наряду с электрохимическими методами исследования, учитывающими процессы в объёме и на поверхности частиц материала. Однако требования этих методов к объектам ис-

следования существенно различаются: для структурных и морфологических методов предпочтительной формой образца является дисперсная, исключающая присутствие посторонних фаз в виде макрообъектов или микрочастиц; для электрохимии дисперсная форма материала является наиболее сложным случаем для интерпретации электрохимических данных, предпочтительной является форма объекта в виде макроструктур, лучше слоёв с известной геометрией, нанесённых на инертный электропроводный субстрат. Наличие примесных фаз, диспергированных с исследуемым материалом зачастую является необходимым. Таким образом, для совместного использования структурно-морфологических и электрохимических методов для исследования процессов в интеркаляционных материалах требуется повышение чувствительности и селективности структурно-морфологических методов и одновременно, усложнение теоретических основ электрохимических методов для учёта всех особенностей процессов в дисперсных интеркаляционных системах.

Первоначально в качестве объектов исследования интеркаляционных систем использовались плёночные фазово-чистые электроды, представляющие собой чистый интеркаляционный компонент в виде монокристаллической плёнки, нанесённой на инертный электропроводный субстрат. Такие плёнки дают электрохимический отклик чистого интеркаляционного компонента без вклада откликов других вспомогательных компонентов. Для математического описания такой электрод представляет собой наиболее простой случай: он может приближённо считаться по двум измерениям макроскопическим объектом с микроскопической толщиной. Такая геометрия может быть легко оценена с использованием доступных средств измерения, а любой макроскопический радиус кривизны плёнки в сравнении с микроскопической толщиной позволяет рассматривать её в качестве плоского слоя, для которого диффузионная теория позволяет получить

наиболее простые решения. В результате многие относительно простые основы электрохимических методов из классической электрохимии оказались применимыми к тонкоплёночным электродам. Анализ электрохимического отклика дисперсного композитного электрода оказывается значительно более сложным в сравнении с откликом тонкоплёночного электрода: он требует рассмотрения случаев более сложной геометрии диффузионного пространства, а самое главное, из-за полидисперсности твёрдых материалов геометрию можно задать лишь в пределах существенных допущений. Высокая дисперсность и развитость поверхности обуславливают ещё одну особенность дисперсных электродов: значительно более интенсивное взаимодействие интеркаляционного материала с окружающей электролитной средой и, как следствие, больший вклад процессов на поверхности в отклик электрода. Все эти особенности могут быть учтены при последовательном переходе от модельных тонкоплёночных электродных систем к реальным дисперсным системам.

Рабочие показатели ЛИА определяются уровнем характеристик электродных материалов: удельной ёмкостью, рабочим напряжением, скоростью внедрения/экстракции лития и стабильностью этих характеристик в процессе многократного повторения циклов заряда/разряда, химической и термической стабильностью материалов в контакте с другими компонентами ЛИА. В случае анодных материалов существует теоретический предел их удельных характеристик – это потенциал и ёмкость ($\sim 3900 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) металлического литиевого электрода. Известные представители таких материалов – литиевые интеркаляты и сплавы – в своей максимально литированной форме в разной степени приближаются к показателям лития в расчёте на нелитированную или литированную форму соответственно: LiC_6 (372 или 339 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) [18, 19], $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ (994 или 790 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) [20–22], $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (4199 или 2011 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$)

[23, 24]. Однако степень разработанности технологии этих материалов на сегодняшний день и готовности их к использованию в реальных образцах ЛИА примерно обратно пропорциональна их характеристикам. В отличие от анодных, катодные материалы не имеют теоретических ограничений по наращиванию характеристик. Однако практически удельные параметры ограничены возможностями известных материалов и химической стойкостью электролита. Литированные слоистые оксиды переходных металлов (Co, Mn, Ni и др.) демонстрируют высокую удельную ёмкость, но не отвечают современным требованиям безопасности [25–29]. Приходящие им на смену фосфатные материалы догоняют их по ёмкости и рабочему напряжению, имея при этом значительно более высокий уровень безопасности [25, 30, 31].

1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Первые публикации по синтезу и исследованию свойств обратимо работающих литий-аккумулирующих материалов появились в начале 1980-х гг. Такими соединениями стали литированные оксиды кобальта, имеющие слоистую структуру [3,32]. Причём концепция литий-ионного аккумулятора на тот момент ещё не была разработана, и новый интеркаляционный катод пытались комбинировать с металлическим литиевым электродом [33]. Практически лишь началось изучение взаимного влияния условий синтеза, строения и свойств электродных материалов. Применялся твердотельный метод синтеза с достаточно высокой температурой термообработки (900°C), что было необходимым для преодоления низкой реакционной способности исходных веществ. Однако длительный высокотемпературный отжиг приводит к преобладанию стадии роста кристаллитов и существенно их укрупнению [34]. По этой причине в методику твердотельного синтеза были введены стадии промежуточной механической

обработки. В дополнение к этому твердотельный синтез создаёт чрезвычайно широкое распределение частиц по размерам. В качестве альтернативы твердотельному синтезу были разработаны другие подходы, позволяющие активизировать протекание реакции синтеза и получить более приемлемую морфологию продуктов. Так, стали использоваться золь-гель методика [35–38], методика высушивания аэрозоля [39], методика сжигания смеси прекурсоров [40], метод комплексообразования [39], гидротермальный метод [41], сверхкритический гидротермальный синтез [42, 43], механохимический синтез [44], а также микроволновой синтез [45], которые позволяют снизить температуру и длительность термообработки и, как следствие, получить более узкое распределение частиц по размерам, а также меньшее среднее значение размера частиц.

Следует кратко охарактеризовать и сравнить упомянутые методы синтеза. Так, основной особенностью микроволнового синтеза является чрезвычайно быстрый нагрев реакционной смеси, который происходит в течение нескольких минут, начинаясь от комнатной температуры [45]. Это обусловлено направленным нагревом именно реакционной смеси, поскольку остальные поверхности микроволнового реактора отражают излучение, пока оно не будет поглощено смесью. Таким образом, данный метод имеет непревзойдённые показатели энергоэффективности. Однако он сильно уступает в управляемости другим методам синтеза. Условия нагрева фактически определяются массой и свойствами образца поглощать микроволновое излучение. Даже контроль температуры не может считаться в достаточной мере достоверным, поскольку датчик температуры (термопара) имеет свои особенности поглощения микроволнового излучения и соответственно нагрева. Есть и другие недостатки метода, связанные с неравномерностью облучения различных участков образца, сложностью создания инертной либо другой контролируемой атмосферы в зоне реакции, невозможностью

управления мощностью потока излучения. Всё же в этом длинном ряду недостатков имеется ещё одно существенное достоинство. Столь кратковременное температурное воздействие, которое присуще только микроволновому методу, позволяет сохранить практически на исходном уровне литиевую стехиометрию. Поскольку непрореагировавшие соединения лития имеют склонность к возгонке при высокой температуре, длительное температурное воздействие заметно и неконтролируемо снижает содержание лития в конечном продукте.

Весьма детальное исследование влияния условий механохимической обработки на структуру и свойства конечного продукта было предпринято авторами [44]. Высокоэнергетическое механическое воздействие в шаровой мельнице приводит к изменению морфологии и гранулометрического состава реакционной смеси, но также меняет энергетическое состояние поверхности частиц материала, повышая его реакционную способность. Этот процесс запускает химические взаимодействия в реакционной смеси уже на стадии механической обработки. В то же время такие взаимодействия столь же непредсказуемы и неконтролируемы, как и характер нагрева реакционной смеси в микроволновом методе. Однако механохимическая обработка конечного продукта с целью придания ему необходимой морфологии и гранулометрического состава оказывает существенное влияние на его структурные характеристики. Так, механическое воздействие на готовые слоистые оксиды провоцирует потерю структурой кислорода, фазовые переходы слоистого оксида в структуру каменной соли, сверхструктурные переходы, разупорядочение и аморфизацию структуры, выделение из неё оксида лития и безлитиевого оксида переходного металла. Глубина протекания этих процессов зависит от интенсивности и длительности механохимического воздействия.

В противоположность перечисленным подходам к синтезу гидротермальный синтез в сверхкритическом растворе даёт мак-

симальные средства для управления процессом [41–43]. Управление температурой и давлением, а также составом раствора и атмосферы в реакторе позволяет регулировать условия растворения и кристаллизации продуктов, скорость этих процессов. При синтезе литированных соединений возможно контролируемое и прецизионное управление литиевой стехиометрией. Воспроизводимо управляемыми становятся и более тонкие и сложно контролируемые факторы, такие как степень окисления переходных металлов в составе соединений. Одновременно со структурными особенностями доступным становится управление морфологией продуктов. При этом становится возможным добиваться малого размера частиц и узкого распределения частиц по размерам. Вместе с тем столь большое количество средств управления синтетическим процессом требует теоретических основ и корреляций условия эксперимента – структура – свойства. Такие теоретические основы, по сути, отсутствуют, поэтому исследователю приходится устанавливать корреляции чисто эмпирически, выполняя множество экспериментов с варьируемыми условиями.

Получение гомогенных образцов интеркаляционных материалов с высокой степенью структурной упорядоченности является основной задачей исследователей. Достигнуть этого возможно при условии получения высоко гомогенной смеси прекурсоров с последующей фиксацией гомогенности в процессе дальнейшей химической обработки реакционной смеси. Получить максимальную (молекулярную) гомогенность возможно лишь в истинном растворе. Несколько меньшая гомогенность может быть получена в коллоидном растворе. Таким образом, лишь методики с гомогенизацией в растворе позволяют получать максимальную степень гомогенности реакционной смеси.

Следующая задача состоит в фиксации достигнутой гомогенности в ходе дальнейших химических превращений процесса

синтеза. Это возможно в результате подбора дисперсионной среды, который обеспечивает сохранение гомогенности при удалении растворителя. Другим вариантом может быть быстрое удаление растворителя. Именно такой подход используется в методике высушивания аэрозоля [39]. Раствор прекурсоров распыляется в специальном смесителе, в который под давлением и с высокой скоростью потока подаётся разогретый до 300°C воздух. Микрокапли раствора в таких условиях практически мгновенно высушиваются. При этом не успевает произойти разделения компонентов из-за различия в условиях их осаждения, определяемых природой веществ. В дальнейшем воздушно-пылевая смесь разделяется в аппарате типа «циклон», и порошкообразная смесь прекурсоров готова для дальнейшей термообработки, необходимой для формирования конечных кристаллических продуктов. Именно этот метод широко используется при синтезе слоистых литированных оксидов переходных металлов, где гомогенность и структурная упорядоченность продуктов имеет критическое значение для электрохимических свойств материалов [46]. Такой метод синтеза позволяет создать уникальную морфологическую организацию материала, а именно сферические агломераты размером в несколько микрометров, состоящие из субмикрометровых частиц. Предшественниками таких агломератов являются микрокапли раствора исходных веществ. При сверхбыстром удалении растворителя на месте микрокапли появляется близкое по форме к сферическому образование, состоящее из закристаллизовавшихся прекурсоров. В дальнейшем при быстрой термической обработке (поток частиц подаётся в зону реактора с максимальной температурой) происходит формирование конечного продукта, при этом для более медленной стадии роста кристаллов не хватает времени.

Принцип фиксации гомогенности, но уже в ходе основной фазы синтеза (термической обработки прекурсоров), заложен в методике сжигания реакционной смеси [40].

Реакционная смесь при этом должна обладать окислительными свойствами: как правило, она составляется из нитратов металлов, входящих в состав конечного продукта. Далее в неё подмешивается горючий компонент (топливо). Термическая обработка происходит под действием собственной выделяющейся теплоты. В ходе горения происходит дополнительное диспергирование компонентов, которое определяет, главным образом, морфологию продуктов, сохраняя при этом заданный уровень гомогенности.

Хорошие условия для фиксации гомогенности предоставляет золь-гель методика [35–38]. Основной концепцией при этом является диспергирование компонентов в растворе, а затем создание вязкой среды, в которой разделение компонентов при удалении растворителя в силу различной природы веществ кинетически сильно заторможено. Однако вариация условий золь-гель методик чрезвычайно широка, что затрудняет конкретный их выбор. Поэтому публикации, в которых используются золь-гель методики, столь многочисленны среди прочих.

Сходные подходы к синтезу, но со своей спецификой, применяются при получении интеркалируемых литием материалов на основе комплексных фосфатов лития и переходных металлов. Эта специфика обусловлена особенностями свойств интеркалируемых литием фосфатов. Принципиальная возможность использования в качестве электродных материалов ЛИА смешанных фосфатов лития и переходных металлов была показана группой профессора Гудэнафа [4,5]. Однако сразу же обозначилась основная проблема этих материалов: чрезвычайно низкая электронная проводимость, ограничивающая потенциальные интеркационные характеристики. Спустя короткое время были предложены всевозможные способы решения этой проблемы. Одним из первых был предложен способ допирования структуры фосфата атомами других переходных металлов [47]. Также возникли идеи создания на поверхности ча-

стиц материала металлических электропроводящих покрытий [48]. И наконец, ещё одной идеей было существенное снижение размера частиц электродного материала до субмикронного или наноразмерного, что уменьшало расстояние, которое должны проходить электроны и ионы в структуре фосфата [49]. Частичным объединением перечисленных подходов явилась разработка методов по созданию углеродных покрытий частиц фосфатного интеркалируемого литием материала [50]. Формирующаяся углеродная матрица в межчастичном пространстве электродного материала останавливает укрупнение частиц и одновременно создаёт разветвлённую электропроводящую среду с обширной поверхностью контакта. Кроме того, значительное количество восстанавливающих агентов (конечных и промежуточных продуктов разложения органических прекурсоров углеродной матрицы) способствует протеканию восстановления некоторого количества фосфата: в случае LiFePO_4 возможно образование Fe_2P и Fe_3P , которые, по мнению ряда исследователей [47,51], также способствуют повышению электронной проводимости среды, окружающей частицы фосфата. Примером одного из наиболее оптимальных подходов к синтезу фосфатных материалов является комбинация метода пиролиза аэрозоля и последующей механической обработки в присутствии углеродных материалов, в частности, различных видов сажи [49]. При этом в состав смеси прекурсоров для синтеза основного компонента входит органический компонент, за счёт пиролиза которого формируется однородное покрытие частиц фосфатного материала. Дальнейшая механическая обработка смеси такого композита и дисперсных углеродных материалов позволяет равномерно распределить частицы модифицированного электроактивного материала в электропроводящей среде (матрице) из сажи.

В то же время во многих методиках синтеза фосфатных материалов весь углерод получают пиролизом органических со-

единений. Спектр используемых для этого веществ чрезвычайно широк. Наиболее популярными прекурсорами являются различные углеводы [52–60], в том числе сахара [52, 53, 55, 57, 58, 60], а также органические кислоты [52, 55, 61–63], главным образом лимонная кислота [52, 55, 61]. В силу прекрасной растворимости этих соединений во многих средах, а также лёгкого диспергирования при измельчении, их применяют в качестве органических прекурсоров как в «мокрых» методах синтеза, так и в твердофазных. Другим популярным соединением, используемым в качестве прекурсора, является полиэтиленгликоль [55,64–67]. Также встречаются и другие соединения, в том числе довольно экзотические, но не всегда авторы обосновывают свой выбор. Так, можно увидеть упоминание о жидких минеральных маслах [68], газообразных органических веществах, например, ацетилене [69], полимерных веществах, например, полииофене [70], полианилине [63], фенол-формальдегидной смоле [71], полиэтиленоксиде, полибутадиене, полистироле [72], поливиниловом спирте [73], поли(циклотрифосфазен)-сополимер-(4,4-сульфонилдифенол) [74]; возможно проведение полимеризации в процессе синтеза [63, 70], либо добавление уже готового полимера к смеси прекурсоров [71–74]. Возможно также использование готовых углеродных материалов, например, углеродных наносфер [66], сажи [56]. Многие из перечисленных публикаций используют несколько веществ как варианты методики синтеза, иногда даже два вещества одновременно. Такое многообразие и отсутствие систематичности указывает на низкую степень теоретической разработанности механизма процессов синтеза. Фактически выбор углеродного прекурсора оказывается либо случайным, либо ориентированным на положительный опыт других исследовательских групп. Внимательное изучение литературных источников также не даёт оснований говорить о преимуществе того

или иного прекурсора для применения в той или иной методике синтеза.

Синтез анодных материалов гораздо более специфичен, поскольку эти материалы в большинстве своём являются простыми веществами, в отличие от кислородсодержащих соединений, применяемых в качестве катодных материалов. Наиболее распространённым классом анодных материалов является широкий спектр углеграфитовых материалов с различной степенью упорядоченности структуры, а также разнообразной морфологической организацией. Сырьё для синтеза углеграфитовых материалов весьма доступно и разнообразно: в его качестве могут выступать как ископаемые углеродсодержащие материалы, так и материалы растительного происхождения. Проблема состоит лишь в присутствии гетероатомов, которые нарушают упорядочение графитоподобной структуры. Из таких исходных веществ могут быть получены так называемые твёрдые углеродные материалы. Предпочтительность их использования продиктована экономическими и экологическими аспектами. Кроме того, синтез таких материалов может проходить при сравнительно невысоких температурах (до 1000°C). Высокографитированные или мягкие углеродные материалы могут быть синтезированы при гораздо более высоких температурах (свыше 2000°C) [75]. Углеродным материалам может придаваться разнообразная морфология [76]: однако оптимальной в соответствии с современными взглядами является морфология сферических микрогранул [77].

Другими кандидатами на роль анодных материалов является ряд оксидов переходных металлов. Хотя их рабочий потенциал более положителен, чем таковой у углеродных материалов, всё же, благодаря высоким ёмкостным характеристикам, эти материалы привлекают внимание. К таковым следует отнести TiO_2 в модификации анатаза [78]. Даже относительно крупнокристаллический материал способен аккумулировать до 0.5 единиц Li в расчёте на од-

ну формульную единицу, что соответствует 168 мА·ч/г. С уменьшением размера частиц ёмкость возрастает [79]. К особенностям образования оксидных соединений титана следует отнести способность TiO_2 к росту нанотрубок в специфических условиях. В свою очередь, эти нанотрубки могут служить субстратом для других наноразмерных образований из других способных к литиевой интеркаляции оксидов, например, массив из нанотрубок TiO_2 и нанопроволок Fe_2O_3 [80]. При этом достигались значения удельной ёмкости до 1190 мА·ч/г.

Сплавы и интерметаллические соединения лития с переходными металлами, такими как олово, начали исследоваться довольно давно [21, 81, 82]. Массивные хорошо окристаллизованные образцы олова демонстрируют чёткую электрохимическую картину взаимного превращения фаз внедрения [83]. Однако стабильность при циклировании таких образцов крайне низка. Наноструктурированные образцы характеризуются более размытой электрохимической картиной, хотя стабильность характеристик этих материалов гораздо выше [84]. Впрочем электрохимическое функционирование наноструктурированных материалов сопряжено с множеством проблем, связанных как с интенсивными побочными процессами, которые связаны с чрезвычайно развитой поверхностью таких материалов, так и с трудностью подвода электронного и ионного проводников к поверхности частиц столь малого размера.

Резюмируя изложенное можно сказать, что за несколько десятилетий исследования интеркаляционных материалов способы их синтеза и структурно-морфологической модификации продемонстрировали значительный прогресс. Они начинались с достаточно простых подходов, заключающихся в смешении исходных реагентов в заданном соотношении и стимулировании твердотельной реакции повышенной температурой. В настоящее время накоплен значительный объём экспериментальных данных по способам направленного воздействия

на ход синтетического процесса с целью получения требуемой структурно-морфологической организации разрабатываемого электродного материала. Вместе с тем, усложняющиеся способы воздействия на ход синтетического процесса и непрерывно повышающиеся требования к свойствам материалов порождают новые всё более трудно преодолимые проблемы, связанные с функционированием таких материалов.

Одним из примеров является снижение размера частиц интеркаляционного материала. Этот приём обещает решение многих неразрешимых другими способами проблем. Однако к тому факту, что эта задача сложна сама по себе, добавляются сложности создания рабочей среды для таких частиц. Таким образом, новые идеи и предложения в области методологии получения материалов для электрохимического хранения энергии в настоящее время высоко востребованы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ФОРМЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК

Применение плёночных электродов из интеркаляционных соединений лития было определённым этапом развития представлений о функционировании литий-ионного аккумулятора и связано с интенсивными исследованиями кинетики обратимого внедрения лития [85, 86]. Практические электроды реальных источников тока представляют собой сложный многокомпонентный композит с различными структурными, морфологическими и гранулометрическими характеристиками компонентов. Всё это существенно усложняет теоретические основы методов, применяемых для анализа электрохимических свойств материалов. Плёночные электродные структуры, наоборот, представляют собой довольно простые для анализа объекты, к которым применимы многие известные теории, включая классические из электрохимии традиционных систем с электродами первого рода и водным электролитом.

Вместе с тем плёночные электродные структуры в настоящее время получили новую перспективу практического применения. Так, в дисперсных интеркаляционных системах, работоспособность которых связана с формированием композита, включающего интеркаляционный компонент и ряд вспомогательных компонентов, снижение размеров частиц многих типов высокоёмких интеркаляционных материалов видится в качестве основного пути дальнейшего совершенствования их характеристик. Однако, как уже было упомянуто ранее, этому сопутствует значительный рост вклада побочных процессов взаимодействия с электролитной средой. В этом смысле поликристаллические плёнки с наноразмерными плотно упакованными в плёнку кристаллитами являются одним из возможных способов решения проблемы значительного вклада поверхностных процессов в случае наноструктурированных дисперсных материалов с высокоразвитой поверхностью, поскольку непосредственный контакт с электролитом имеют только частицы самого верхнего слоя плёнки. В то же самое время все остальные кристаллиты непосредственно контактируют друг с другом посредством межзеренных границ. С развитием новых подходов к формированию электродных структур на основе поликристаллических плёнок возрастает интерес к методам анализа электрохимического поведения таких электродов.

Для исследования особенностей электрохимического поведения интеркаляционных плёночных систем были разработаны разнообразные подходы к синтезу таких электродов на основе различных интеркалируемых литием веществ. Так, для синтеза интеркалируемых литием углеродных материалов был выбран хорошо зарекомендовавший себя подход химического парофазного осаждения, апробация которого ранее была сделана М. А. Волгиным с соавторами [87]. В её основе лежит гетерогенная каталитическая реакция пиролиза углеводородов на нагретой поверхности никеля. Продук-

том реакции является пиролитический углерод (ПУ). Эти материалы имеют различную структуру и свойства, но сходный способ получения из парогазовой фазы. Углеводороды с циклической структурой (как насыщенные, так и ненасыщенные, в том числе ароматические) предпочтительны, поскольку уже содержат основу для формирования графитовых слоёв с гексагональным расположением углеродных атомов [88]. Это обстоятельство является фактором упорядочения структуры формирующегося углеграфитового материала. Гетероатомы в составе углеводородов, наоборот, являются фактором разупорядочения структуры углеграфитовых материалов, что негативно сказывается на их интеркаляционных свойствах. Формирующиеся слои ПУ поликристаллические, графитовые плоскости в них преимущественно ориентированы вдоль поверхности подложки. Отдельные зёрна графитовой фазы плотно упакованы, поэтому углеграфитовый слой представляет собой практически беспористое монолитное образование.

Никелевая подложка, на которой происходило термическое разложение паров толуола, нагревалась в горячей зоне горизонтальной трубчатой печи с контролируемой атмосферой, основным компонентом которой был аргон высокой чистоты. Другими компонентами атмосферы были пары углеводородов, присутствие паров воды и окислителей было возможно лишь в следовых количествах. Температура в зоне реакции поддерживалась на уровне 950°C. При этом на никелевой подложке равномерно оседал тонкий слой пироуглерода толщиной от 1 до 2 мкм с плотностью 2.1–2.2 г·см⁻³. Примесь сажи была минимальна. Литературные данные свидетельствуют о получении пироуглеродных плёнок с аналогичной морфологией в интервале температур 600–1300°C и давлении углеродсодержащих газов менее 0.1 МПа с использованием никелевого катализатора [89,90].

Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие фазы графита с межслоевым расстоянием $d_{002} = 0.3346$ нм и размером

кристаллитов L_c около 100 нм [87]. Путём варьирования условий эксперимента: температурного режима и скорости подачи газоносителя, содержащего пары органического сырья для пиролиза, удавалось синтезировать плёнки с различным содержанием фазы графита.

Методы синтеза плёнок оксидов переходных металлов многообразны. В случае оксида вольфрама (VI) их также довольно много [91–102]. Электрохимические методы можно охарактеризовать как наиболее доступные, несложные в экспериментальной реализации. При окислении металлического вольфрама в кислых растворах [95–99, 103–106] получают плёнки разнообразной структурной упорядоченности, морфологии и толщины.

В качестве субстрата для получения плёночных оксидно-вольфрамовых электродов использовалась вольфрамовая проволока диаметром 1 мм. Подготовка поверхности проводилась с помощью механического шлифования с использованием абразивных материалов, затем электрополировки в 2%-ном растворе NaOH для устранения микронеровностей и удаления предшествующих оксидных слоёв с неконтролируемым составом, структурой и морфологией. Синтез плёнок путём анодного окисления металла проводился в 0.1 М растворе H₂SO₄ [99, 103]. Для формирования кристаллической фазы проводилась термообработка электродов на воздухе при температуре 420–450°C в течение нескольких часов.

Часть образцов была синтезирована по оригинальной методике, предложенной в [107]. Она состоит в электроосаждении на инертной (платиновой) подложке гидратированных оксидов вольфрама из кислых вольфраматных растворов. В ходе дальнейшей термообработки вода удалялась, и формировались тонкие плёнки WO₃, содержащие значительное количество кристаллической фазы.

Геометрию плёнок оксида определяли из электрической ёмкости электрода до литирования и далее по формуле плоско-

го конденсатора, считая оксидный слой диэлектриком. Ёмкость измерялась путём пропускания коротких токовых импульсов, а также из импедансных данных в результате их экстраполяции на нулевое время.

Помимо перечисленных методик получения электродных материалов, разработанные подходы применялись также и для синтеза ряда других электродных материалов. Целесообразно кратко описать методики их получения.

Плёночные электроды из диоксида титана TiO_2 получали термическим оксидированием титановой фольги. Для этого титан отжигался в шахтной печи при температуре 800°C в течение 1.5 ч в воздушной атмосфере. Рентгенофазовый анализ полученных плёнок показал, что они состоят из рутильной модификации TiO_2 . Толщина плёнок составляла около 20 мкм.

Металлические плёнки олова получали электрохимическим способом с использованием методики оловянирования согласно [108]. Электролит оловянирования представлял собой водный раствор сульфата олова с добавлением серной кислоты, фенола и желатина. Слой металла осаждали на никелевую пластину размером 1×1 см, в качестве анода использовался прямоугольный кусок чистого олова большой площади. В дальнейшем электроды промывали и высушивали. Во избежание окисления металла для сушки не использовались повышенные температуры, финальная стадия сушки происходила в атмосфере сухого перчаточного бокса.

В других случаях тонкие плёнки олова получали бестоковым нанесением по методике, предложенной Грилихесом и Тихоновым в [108]. Осаждение олова на подложку проводилось по методу контактного вытеснения его из электролита металлом с более отрицательным электродным потенциалом. Электролит оловянирования представлял собой водный раствор $20 \text{ г/л } \text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и 10 г/л сегнетовой соли в дистиллированной воде при комнатной температуре. Плёнки олова также получали на никелевой

пластинке размером 1×1 см. В качестве растворимого анода использовался кусок цинка. Для повышения скорости процесса реакцию проводили при поддержании повышенной температуры $75\text{--}80^\circ\text{C}$. Дальнейшая подготовка электродов к электрохимическому эксперименту выполнялась согласно процедуре, описанной выше при осаждении под действием электрического тока. Массу осаждённого слоя металла определяли по изменению массы электрода до и после осаждения, толщину рассчитывали по усреднённым справочным значениям плотности олова, в большинстве случаев она была близка к 1 мкм.

Помимо чисто оловянных плёнок, были синтезированы также композитные плёночные электроды олово-ПУ. При этом тонкий оловянный слой наносился на поверхность пироуглеродной плёнки электрохимическим путём. Далее плёнки подвергали термодиффузионному отжигу с целью объёмного модифицирования углеродной матрицы оловом. Отжиг осуществлялся в горизонтальной трубчатой печи в инертной атмосфере аргона в течение 1.5 ч в температурном интервале $160\text{--}200^\circ\text{C}$. Время отжига было выбрано в пять раз большим времени диффузионного проникновения олова на толщину углеродной плёнки, рассчитанного исходя из значения коэффициента самодиффузии $10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [109]. Массу и толщину образующихся слоёв пироуглерода и олова определяли весовым методом.

Также были синтезированы плёнки олова, нанесённые на поверхность железной фольги металлургическим способом. Толщина фольги составляла 0.22 мм с двусторонним сплошным оловянным покрытием толщиной 0.76 мкм [110]. РФА образца указывает на существование фаз железа, олова и интерметаллида FeSn_2 , образование которого возможно на межфазной границе $\text{Fe}|\text{Sn}$.

В заключение следует сказать, что выбор интеркаляционных материалов для разработки на их основе плёночных электродов

тродных структур обусловлен максимально широким охватом энергетического состояния внедрённого лития, характером реакций синтеза, обуславливающих структурные и морфологические особенности получаемых плёнок, различными закономерностями взаимодействия материалов с электролитной средой, а также разнообразием характеристик литиевого транспорта в таких структурах. Одним из примеров таких различий могут служить материалы, диапазон рабочих потенциалов электрода на основе которых позволяет формироваться на поверхности твердоэлектролитному слою из продуктов восстановления компонентов электролита. Другим примером могут служить, наоборот, материалы с относительно высоким потенциалом электрода, на котором такие продукты формироваться не могут, однако поверхностный слой на плёночном электроде образуется в ходе синтеза, и его состав отражает возможные реакции, протекающие на поверхности формирующейся плёнки.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В рамках цели разработки методик получения композитов «электроактивный литий-аккумулирующий материал – электропроводная матрица», структурированных на микро-, субмикро- и наноразмерном уровне были созданы, экспериментально апробированы и оптимизированы методики получения электроактивных композитов на основе фосфатов, фторфосфатов и ортосиликатов лития и переходных металлов (V, Fe, Mn, Co), способных к обратимому внедрению ионов лития. На предварительном этапе был проведён детальный анализ литературных сведений о методиках синтеза электроактивных композитов на основе интеркалируемых литием соединений различных классов, выявлены особенности одновременного синтеза всех компонентов

с образованием композита или его составления из предварительно синтезированных компонентов. Отобраны методики с режимами предобработки реакционной смеси и её последующей термической обработки, в наилучшей степени отвечающие одновременному синтезу электроактивного и вспомогательного структурообразующего и электропроводящего компонентов с оптимальными функциональными характеристиками (высоким уровнем интеркаляционной ёмкости и высокими ионо- и электропроводящими свойствами, стабильностью указанных характеристик при многократно повторяющихся циклах внедрения/экстракции лития и т. д.).

С использованием разработанных методик были синтезированы электроактивные композиты на основе фосфата ванадия-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), фторфосфата ванадия-лития (LiVPO_4F), в том числе частично замещённых по катионной и анионной подрешёткам замещающими агентами (Mg, Al, Cl и др.), а также смешанные силикаты лития и переходных металлов с общей формулой Li_2MSiO_4 (M – один или несколько металлов ряда Fe, Mn, Co).

Для создания структурообразующего и электропроводящего компонента композита использовались как готовые углеграфитовые материалы (различные сорта саж, мезоуглерода и др.), так и продукты пиролиза органических соединений (твёрдых карбоновых кислот, углеводов, полимеров, содержащих карбоциклические соединения и др.), проводимого одновременно с синтезом электроактивного компонента. Исследование серии образцов $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, проведённое с использованием рентгенодифракционного метода, выявило влияние содержания углеродного компонента и температурного режима синтеза на фазовый состав электроактивного компонента композита. Структура электроактивных композитов $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ была также исследована методами БЭТ и гранулометрии с использованием лазерного анализатора размера частиц. Электрохимические испытания

образцов выявили корреляцию структурных особенностей электроактивного компонента и электрохимических свойств композитного электродного материала.

Разработан и апробирован метод формирования слоёв композитного электродного материала на металлической (алюминиевой) подложке с использованием экстремально высоких механических воздействий (прокатки-напрессовывания с использованием вальцов с регулируемым рабочим зазором). В результате такого способа нанесения происходила одновременная пластическая деформация Al-подложки и слоя электроактивного композита. Такой способ обработки позволил получить электроды, способные к циклированию в экстремально высоких токовых режимах – 300 С и более – с сохранением практически значимого уровня ёмкости.

В дополнение к результатам фундаментального характера был проведён комплекс работ и получены результаты технологической направленности с целью масштабирования методики синтеза лучших из полученных материалов. При этом было проведено исследование влияния дисперсионной среды (растворителя) для смеси прекурсоров синтеза электродного материала на его характеристики. Физико-химические свойства (реологические, а также способность к растворению различных веществ) растворителя оказывают значительное влияние на эффективность механохимической обработки (дисперсность и реакционную способность компонентов обрабатываемых смесей) и стабильность (нераспаиваемость) образующейся суспензии в процессе удаления растворителя путём испарения и, как следствие, на электрохимические свойства конечного продукта. Была апробирована серия растворителей с широким диапазоном варьирования физико-химических свойств (этанол, ацетон, гексан, N-метилпирролидон и др.), найдены оптимальные составы дисперсионной среды, обеспечивающие максимальные показатели производи-

тельности методики и электрохимических свойств конечного продукта.

Методики получения композитов «электроактивный литий-аккумулирующий материал – электропроводная матрица», структурированных на микро-, субмикро- и наноразмерном уровне, состоят из двух основных стадий: стадии диспергирования прекурсоров, отобранных по заданному набору свойств, сопровождаемой интенсивным механохимическим воздействием, и стадией высокотемпературной обработки полученной смеси. Необходимый уровень интенсивности достигался при угловых скоростях вращения барабанов планетарной мельницы-активатора АГО-2 вокруг своей оси 150 с^{-1} и центров барабанов вокруг оси вращения мельницы 60 с^{-1} . Эти скорости вращения соответствуют ускоряющему воздействию на мелющие тела на уровне 90 г и 35 г соответственно.

Все фосфатные интеркалируемые литием материалы: фосфат ванадия-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), фторфосфат ванадия-лития (LiVPO_4F), частично замещённые по катионной и анионной подрешёткам атомами (Mg, Al, Cl и др.), смешанные силикаты лития и переходных металлов с общей формулой Li_2MSiO_4 (M – один или несколько металлов ряда Fe, Mn, Co) имеют сильно асимметричные по величине ионо- и электропроводящие свойства: первые высоки, вторые крайне низки. По этой причине такие соединения работоспособны только в составе специального композита, содержащего структурообразующую и электропроводящую матрицу, как правило создаваемую из углеродистых материалов. Поэтому свойства матрицы оказывают решающее влияние на функциональные свойства композита. Было установлено, что для реализации потенциального уровня характеристик электроактивного компонента композита содержание в нём электропроводящей матрицы должно находиться в интервале 10–30 мас. %.

Необходимого уровня проводящих свойств матрицы можно достичь подбором

готового углеграфитового материала, либо прекурсора для его синтеза в составе композита. Оптимальными готовым материалом и прекурсором для синтеза матрицы оказались соответственно ацетиленовая сажа и крахмал. По данным литературы, высокому уровню проводимости способствует сходство структуры материала матрицы со структурой графита, т. е. высокое содержание делокализованных π -электронов или высокая доля sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Формированию таких структур способствуют содержащиеся в прекурсор циклические соединения.

Малый размер частиц электроактивного компонента – второе необходимое условие реализации потенциально высокого уровня характеристик композитного электродного материала. Важным фактором выполнения этого условия является дисперсионная среда, сдерживающая рост частиц электроактивного компонента в ходе термической обработки. Функцию дисперсионной среды также выполняли компоненты электропроводящей матрицы. Оптимальные условия термической обработки такого композита являются компромиссом между относительно мягкими условиями получения хорошо окристаллизованных электроактивных соединений (600–900°C в течение 5–10 ч) и гораздо более жесткими условиями синтеза высокографитированных углеродных материалов. Синтез последних в мягких условиях возможен благодаря использованию прекурсоров, имеющих фрагменты графитоподобных структур.

При синтезе электроактивных композитов на основе фторфосфата ванадия-лития (LiVPO_4F) применялась специально разработанная двухстадийная методика, каждая из стадий которой содержала последовательные этапы механохимической и термической обработки смеси прекурсоров. Для проведения особого режима финальной термообработки требовалось наличие специального реактора, который легко устанавливался в печь для отжига и извлекался из неё при любой температуре печи. В ре-

акторе поддерживалась атмосфера требуемого состава. Такие особые мероприятия необходимы, поскольку известно, что реакция образования LiVPO_4F конкурирует с образованием $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Условиями, благоприятствующими образованию фторфосфата ванадия-лития, являются быстрый нагрев и последующее быстрое охлаждение реакционной смеси. Этого можно добиться, только помещая образец в горячую зону печи и извлекая его из неё в нужные моменты. При этом образец на протяжении всего синтеза должен находиться под инертной атмосферой.

В то же время создание углеродной проводящей матрицы требует длительной термообработки. По этой причине синтез LiVPO_4F был разделён на две последовательные стадии:

1) механохимическая обработка смеси прекурсоров и продолжительная по времени термообработка смеси для синтеза композита VPO_4 /углеродная проводящая матрица;

2) механохимическая обработка смеси LiF и композита VPO_4 /углеродная проводящая матрица и последующая кратковременная термообработка с образованием конечного продукта – LiVPO_4F .

Таким способом были синтезированы интеркалируемые литием композитные электродные материалы на основе $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$, а также продуктов частичного замещения в нём атома V на атом Al с общей формулой $(\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F/C})$, где x варьировался в интервале 0–0.2. Образцы внутри серии различались составом и структурой (углеродный компонент введён в готовом виде или в форме органического прекурсора), а также содержанием углеродного проводящего компонента в диапазоне 5–30 мас. %.

Определённой спецификой отличается разработанная методика синтеза композитных материалов на основе Li_2MSiO_4 (M – один или несколько металлов ряда Fe, Mn, Co). Процесс синтеза электроактивного соединения обычно затруднён низкой реакци-

онной способностью соединений кремния. В результате процесс синтеза из доступных и недорогих реагентов может быть осуществлён стадийно. Первой (предварительной) стадией является превращение химически малоактивного SiO_2 в более реакционноспособный Li_2SiO_3 . Вторая стадия предполагает взаимодействие Li_2SiO_3 с солью одного или смесью солей нескольких переходных металлов с образованием Li_2MSiO_4 . Крайне низкая электронная проводимость смешанных ортосиликатов лития и переходных металлов так же, как и в случае фосфатных материалов, требует создания композита с проводящей матрицей. Обе стадии синтеза включают механохимическую обработку смеси прекурсоров. Работы, посвящённые синтезу электроактивных композитных материалов для электродов ЛИА, являются междисциплинарным приложением химии твёрдого тела (основы твердотельного синтеза) и композиционного материаловедения (основы синтеза и структурообразования композитных материалов). Такое объединение позволяет осуществлять направленный поиск новых электродных материалов ЛИА с требуемыми электрохимическими характеристиками.

Влияние на электрохимические характеристики электродов оказывают не только структура и свойства порошкообразного электроактивного композита, но также и формирование на его основе электродного слоя на металлической подложке, включающего, помимо упомянутого композита, также полимерное связующее и дополнительное количество электропроводной добавки. Так, был разработан оригинальный, не имеющий аналогов как в отечественной, так и в зарубежной исследовательской практике подход к формированию электродного слоя, включающий использование экстремально высоких деформирующих воздействий, приложенных к подложке с предварительно нанесённой на неё и высушенной суспензией композита, приводящих к значительным пластическим деформациям всего объекта. Для этого применялась про-

катка электродов на вальцах с регулируемым зазором. При прокатке электроды были защищены Al-фольгой для уменьшения износа поверхности вальцов от соприкосновения с твёрдыми частицами. Была разработана методика определения толщины электродного слоя, покрывающего металлическую подложку. Она предусматривала точное определение площади электрода до и после прокатки с применением сканера, а также измерение толщины исходной подложки и электрода после прокатки. Далее, учитывая несжимаемость металла (постоянство объёма части подложки, покрытой электродным слоем), вычислялись объёмы подложки и электродного слоя, определялась его плотность. Был отмечен факт: при наращивании величины приложенной нагрузки (создаваемой зазором вальцов) происходило увеличение плотности (уменьшение толщины) слоя, а затем с переходом через максимум некоторое уменьшение плотности (увеличение толщины слоя) (см. табл. 1, 2). При этом толщина подложки монотонно уменьшалась. Предполагаемая причина – структурная реорганизация полимерного связующего. Такое экстремальное воздействие на электродный слой позволило получить электроды с экстремально высокими мощностными характеристиками: выяснилась их способность к циклированию при токах, превышающих 300°C , с сохранением практически значимого уровня ёмкости. Данный факт имеет несомненную практическую ценность.

Обобщая изложенное, следует отметить, что все эти специальные приёмы формирования таких электродных материалов, призванные повысить их практические свойства как основы литий-аккумулирующих электродов, диктуют необходимость разработки подходов к определению кинетических характеристик литиевой интеркаляции в таких электродных структурах. Корректное определение этих характеристик является залогом дальнейшего успешного совершенствования электродных материалов.

Таблица 1 / Table 1

Геометрические параметры электродов в ходе прокатки-напрессовывания активной массы на металлическую подложку с исходной толщиной ~0.2 мм

The geometrical parameters of the electrodes during the rolling-pressing of the active mass on a metal substrate with an initial thickness of ~0.2 mm

Номер электрода	Толщина Al-подложки до прокатки, мм	Площадь покрытой части электрода до прокатки, см ²	Условия прокатки: стадийность, зазор, мм	Площадь покрытой части электрода после прокатки, см ²	Толщина Al-подложки после прокатки, мм	Толщина слоя активной массы после прокатки, мм
1-1	0.215	1.085	без прокатки	1.097	0.213	0.057
1-2	0.215	1.087	без прокатки	1.099	0.213	0.056
1-3	0.215	1.048	0.250	1.296	0.174	0.010
1-4	0.215	1.092	0.250	1.276	0.184	0.011
1-5	0.215	1.060	0.200	1.530	0.149	0.023
1-6	0.215	1.087	0.200	1.514	0.155	0.021
1-8	0.215	1.070	0.200, 0.150	1.762	0.131	0.018
1-9	0.215	1.114	0.200, 0.150	1.838	0.130	0.022
1-10	0.215	1.113	0.200, 0.100	2.346	0.102	0.028
1-11	0.215	1.078	0.200, 0.100	2.128	0.109	0.029

Таблица 2 / Table 2

Геометрические параметры электродов в ходе прокатки-напрессовывания активной массы на металлическую подложку с исходной толщиной ~0.4 мм

The geometrical parameters of the electrodes during the rolling-pressing of the active mass on a metal substrate with an initial thickness of ~0.4 mm

Номер электрода	Толщина Al-подложки до прокатки, мм	Площадь покрытой части электрода до прокатки, см ²	Условия прокатки: стадийность, зазор, мм	Площадь покрытой части электрода после прокатки, см ²	Толщина Al-подложки после прокатки, мм	Толщина слоя активной массы после прокатки, мм
2-1	0.360	0.909	0.400	0.998	0.337	0.023
2-2	0.370	0.920	0.400	1.032	0.329	0.026
2-3	0.365	0.914	0.400	1.021	0.331	0.019
2-4	0.360	1.397	0.350	1.638	0.315	0.005
2-5	0.370	1.395	0.350	1.704	0.303	0.012
2-6	0.375	1.300	0.350	1.608	0.299	0.011
2-7	0.360	0.923	0.300	1.325	0.258	0.012
2-8	0.375	0.894	0.300	1.271	0.260	0.010
2-9	0.360	0.938	0.300	1.337	0.259	0.011
2-10	0.370	0.986	0.300, 0.250	1.625	0.224	0.026
2-11	0.360	1.024	0.300, 0.250	1.680	0.225	0.025
2-12	0.380	1.001	0.300, 0.250	1.631	0.227	0.023
2-13	0.370	1.462	0.300, 0.200	2.828	0.191	0.039
2-14	0.360	1.324	0.300, 0.200	2.480	0.197	0.033
2-15	0.380	0.986	0.300, 0.200	1.911	0.191	0.034
2-16	0.375	0.976	0.300, 0.150	2.262	0.160	0.040
2-17	0.380	0.909	0.300, 0.150	2.105	0.160	0.040
2-18	0.365	1.443	0.300, 0.150	3.329	0.160	0.050

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За несколько десятилетий исследования интеркаляционных материалов способы их синтеза и структурно-морфологической модификации продемонстрировали значительный прогресс. В настоящее время накоплен значительный объём экспериментальных данных по способам направленного воздействия на ход синтетического процесса с целью получения требуемой структурно-морфологической организации разрабатываемого электродного материала. Однако вовлечение в круг интеркалируемых материалов новых веществ, способных к накоплению в структуре значительных количеств внедрённого реагента, но при этом малоподходящих для электрохимического процесса по критериям ионной и электронной проводимости, стабильности при циклировании, требует разработки специальных подходов к синтезу для выведения этих свойств на приемлемый уровень. Среди таких способов можно упомянуть диспергирование частиц интеркаляционного материала в специальной матрице, предоставляющей необходимый ионно-электронный интерфейс всем частицам в массиве, или поверхностное и объёмное модифицирование частиц с целью придания им необходимых структурных характеристик, а также повышения их химической и электрохимической стабильности в электролитной среде.

Выбор интеркаляционных материалов для разработки на их основе плёночных электродных структур обусловлен максимально широким охватом энергетического состояния внедрённого лития, характером реакций синтеза, обуславливающих структурные и морфологические особенности получаемых плёнок, различными закономерностями взаимодействия материалов с электролитной средой, а также разнообразием характеристик литиевого транспорта в таких структурах. В смысле анализа электрохимических данных все плёночные электроды

представляют собой наиболее простой случай плоской диффузии, причём во всех случаях слой ограничен инертной подложкой, блокирующей поток интеркалирующих частиц. Все эти особенности позволяют применять к анализу транспорта лития в плёночных электродах наиболее простые теоретические соотношения, а следовательно, сравнивать результаты анализа, полученные, в максимально приближенных друг к другу условиях.

В качестве дисперсных интеркалируемых литием соединений для создания на их основе композитных электродных структур были рассмотрены комплексные фосфаты лития и переходных металлов – железа и ванадия. Выбор этих соединений обусловлен их особенностью – асимметрией проводящих свойств. Благодаря канальной структуре и высокой степени ионности связей Li-O, эти соединения обладают достаточно высокой ионной проводимостью. Одновременно из-за отсутствия сопряжённой системы связей, и, как следствие, большой ширины запрещённой зоны данные твёрдые вещества имеют низкую электронную проводимость. В результате для реализации потенциально высоких литий-проводящих и литий-аккумулирующих свойств должны быть приняты специальные приёмы, которые заключаются в создании электропроводящей среды, и встраивания в неё частиц фосфатных материалов. Причём весьма желательным является уменьшение размера частиц, преимущественно в направлении расположения проводящих каналов в структуре материала, что уменьшает длину диффузионного пути для ионов, а также расстояние для прохождения электронов. Ещё одним способом повышения электропроводящих свойств является увеличение площади контакта электропроводной среды с частицами материала, наилучшим способом является создание сплошного углеродного покрытия поверхности частицы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00023).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-03-00023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guerard D., Herold A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons // *Carbon*. 1975. Vol. 13. P. 337–345.
2. Basu S., Zeller C., Flanders P. J., Fuerst C. D., Johnson W. D., Fischer J. E. Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds // *Mater. Sci. Eng.* 1979. Vol. 38. P. 275–283.
3. Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15. P. 783–789.
4. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 1188–1194.
5. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Masquelier C., Goodenough J. B. Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 2581–2586.
6. Fu P., Zhao Y., Dong Y., An X., Shen G. Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with high performance by optimized solid-state synthesis routine // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 162. P. 651–657.
7. Jiang T., Pan W., Wang J., Bie X., Dub F., Wei Y., Wang C., Chen G. Carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material prepared by a PVA assisted sol-gel method // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 3864–3869.
8. Duan W., Hu Z., Zhang K., Cheng F., Tao Z., Chen J. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ core-shell nanocomposite as a superior cathode material for lithium-ion batteries // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 6485–6490.
9. Ko Y. N., Koo H. Y., Kim J. H., Yi J. H., Kang Y. C., Lee J. H. Characteristics of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 6682–6687.
10. Wang C., Liu H., Yang W. An integrated core-shell structured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material of LIBs prepared by a momentary freeze-drying method // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 5281–5285.
11. Chen Q., Zhang T., Qiao X., Lic D., Yang J. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofibers composite as a high performance cathode material for lithium-ion battery // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 234. P. 197–200.
12. Wang L., Zhang L.-C., Lieberwirth I., Xu H.-W., Chen C.-H. A $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ thin film with high rate capability as a cathode material for lithium-ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. P. 52–55.
13. Chang C., Xiang J., Shi X., Han X., Yuan L., Sun J. Rheological phase reaction synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ cathode for lithium ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53. P. 2232–2237.
14. Li X., He W., Xiao Z., Peng F., Chen J. Ionothermal synthesis and rate performance studies of nanostructured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites as cathode materials for lithium-ion batteries // *J. Solid State Electr.* 2013. Vol. 17. P. 1991–2000.
15. Ren M. M., Zhou Z., Gao X. P., Peng W. X., Wei J. P. Core-Shell $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composites as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112. P. 5689–5693.
16. Rui X. H., Li C., Chen C. H. Synthesis and characterization of carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials with different carbon sources // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 3374–3380.
17. Chen Q., Wang J., Tang Z., He W., Shao H., Zhang J. Electrochemical performance of the carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material synthesized by a sol-gel method // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. P. 5251–5257.
18. Dahn J. R., Sleight A. K., Shi H., Reimers J. N., Way B. M., Zhong Q., Von Sacken U. Carbons and Graphites as Substitutes for the Lithium Anode, in *Lithium Batteries: New Materials, New Perspectives* // *Lithium batteries: new materials, developments, and perspectives* / ed. by G. Pistoia. Elsevier, 1994. P. 147.
19. Tran T. D., Feikert J. H., Song X., Kinschita K. Commercial Carbonaceous Materials as Lithium Intercalation Anodes // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142. P. 3297–3302.
20. Anani A., Crouch-Baker S., Huggins R. A. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Several Binary Lithium Alloy Negative Electrode Materials at Ambient Temperature // *J. Electrochem. Soc.* 1987. Vol. 134. P. 3098–3102.
21. Winter M., Besenhard J. O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites // *Electrochim. Acta*. 1999. Vol. 45. P. 31–50.
22. Idota Y., Kubota T., Matsufuji A., Maekawa Y., Miyasaka T. Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material // *Science*. 1997. Vol. 276. P. 1395–1397.

23. Sharma R. A., Seefurth R. N. Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123. P. 1763–1768.
24. Boukamp B. A., Lesh G. C., Huggins R. A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix // J. Electrochem. Soc. 1981. Vol. 128. P. 725–729.
25. Julien C. M., Mauger A., Zaghib K., Groult H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries // Inorganics. 2014. Vol. 2. P. 132–154.
26. Dahn J. R., Fuller E. W., Obrovac M., von Sacken U. Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and Li-MnO_2 and consequences for the safety of Li-ion cells // Solid State Ionics. 1994. Vol. 69. P. 265–270.
27. Baba Y., Okada S., Yamaki J.-I. Thermal stability of Li_xCoO_2 cathode for lithium ion battery // Solid State Ionics. 2002. Vol. 148. P. 311–316.
28. MacNeil D. D., Dahn J. R. The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes I. $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. P. A1205–A1210.
29. Bang H. J., Joachin H., Yang H., Amine K., Prakash J. Contribution of the Structural Changes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathodes on the Exothermic Reactions in Li-Ion Cells // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. P. A731–A737.
30. Zaghib K., Dubé J., Dallaire A., Galoustov K., Guerfi A., Ramanathan M., Benmayza A., Prakash J., Mauger A., Julien C. M. Enhanced thermal safety and high power performance of carbon-coated LiFePO_4 olivine cathode for Li-ion batteries // J. Power Sources. 2012. Vol. 219. P. 36–44.
31. Doughty D., Roth E. P. A General Discussion of Li-Ion Battery Safety // The Electrochemical Society's Interface. 2012. Vol. 21. P. 37–44.
32. Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density // Solid State Ionics. 1981. Vol. 3–4. P. 171–174.
33. Plichta E., Salomon M., Slane S., Uchiyama M., Chua D., Ebner W. B., Lin H. W. A rechargeable $\text{Li/Li}_x\text{CoO}_2$ Cell // J. Power Sources. 1987. Vol. 21. P. 25–31.
34. Antolini E. LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties // Solid State Ionics. 2004. Vol. 170. P. 159–171.
35. Peng Z. S., Wan C. R., Jiang C. Y. Synthesis by sol-gel process and characterization of LiCoO_2 cathode materials // J. Power Sources. 1998. Vol. 72. P. 215–220.
36. Yang W.-D., Hsieh C.-Y., Chuang H.-J., Chen Y.-S. Preparation and characterization of nanometric-sized LiCoO_2 cathode materials for lithium batteries by a novel sol-gel method // Ceram. Int. 2010. Vol. 36. P. 135–140.
37. Porthault H., Le Cras F., Franger S. Synthesis of LiCoO_2 thin films by sol-gel process // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 6262–6267.
38. Jeong E.-D., Won M.-S., Shim Y.-B. Cathodic properties of a lithium-ion secondary battery using LiCoO_2 prepared by a complex formation reaction // J. Power Sources. 1998. Vol. 70. P. 70–77.
39. Li Y., Wan C., Wu Y., Jiang C., Zhu Y. Synthesis and characterization of ultrafine LiCoO_2 powders by a spray-drying method // J. Power Sources. 2000. Vol. 85. P. 294–298.
40. Santiago E. I., Andrade A. V. C., Paiva-Santosc C. O., Bulhões L. O. S. Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis // Solid State Ionics. 2003. Vol. 158. P. 91–102.
41. Larcher D., Palacin M. R., Amatucci G. G., Tarascon J.-M. Electrochemically Active LiCoO_2 and LiNiO_2 Made by Cationic Exchange under Hydrothermal Conditions // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 408–417.
42. Adschiri T., Hakuta Y., Arai K. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 4901–4907.
43. Shin Y. H., Koo S.-M., Kim D. S., Lee Y.-H., Veriansyah B., Kim J., Lee Y.-W. Continuous hydrothermal synthesis of HT- LiCoO_2 in supercritical water // J. Supercrit. Fluid. 2009. Vol. 50. P. 250–256.
44. Obrovac M. N., Mao O., Dahn J. R. Structure and electrochemistry of LiMO_2 ($\text{M} = \text{Ti, Mn, Fe, Co, Ni}$) prepared by mechanochemical synthesis // Solid State Ionics. 1998. Vol. 112. P. 9–19.
45. Yan H., Huang X., Lu Z., Huang H., Xue R., Chen L. Microwave synthesis of LiCoO_2 cathode materials // J. Power Sources. 1997. Vol. 68. P. 530–532.
46. Ogihara T., Kodera T., Myoujin K., Motohira S. Preparation and electrochemical properties of cathode materials for lithium ion battery by aerosol process // Mater. Sci. Eng. B. 2009. Vol. 161. P. 109–114.
47. Chung S.-Y., Bloking J. T., Chiang Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes // Nat. Mater. 2002. Vol. 1. P. 123–128.
48. Park K. S., Son J. T., Chung H. T., Kim S. J., Lee C. H., Kang K. T., Kim H. G. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 // Solid State Commun. 2004. Vol. 129. P. 311–314.
49. Konarova M., Taniguchi I. Preparation of carbon coated LiFePO_4 by a combination of spray pyrolysis with planetary ball-milling followed by heat treatment and their electrochemical properties // Powder Technol. 2009. Vol. 191. P. 111–116.
50. Zaghib K., Ravet N., Gauthier M., Gendron F., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Optimized electrochemical performance of LiFePO_4 at 60°C with purity controlled by SQUID magnetometry // J. Power Sources. 2006. Vol. 163. P. 560–566.

51. Kim C. W., Park J. S., Lee K. S. Effect of Fe_2P on the electron conductivity and electrochemical performance of LiFePO_4 synthesized by mechanical alloying using Fe^{3+} raw material // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 163. P. 144–150.
52. Kim J.-K., Choi J.-W., Chauhan G. S., Ahn J.-H., Hwang G.-C., Choi J.-B., Ahn H.-J. Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53. P. 8258–8264.
53. Wang K., Cai R., Yuan T., Yu X., Ran R., Shao Z. Process investigation, electrochemical characterization and optimization of LiFePO_4/C composite from mechanical activation using sucrose as carbon source // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 2861–2868.
54. Gao X., Hu G., Peng Z., Du K. LiFePO_4 cathode power with high energy density synthesized by water quenching treatment // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 4777–4782.
55. Yu F., Zhang J., Yang Y., Song G. Reaction mechanism and electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials synthesized by carbothermal method // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 7389–7395.
56. Liu H.-P., Wang Z.-X., Li X.-H., Guo H.-J., Peng W.-J., Zhang Y.-H., Hu Q.-Y. Reaction mechanism and electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials synthesized by carbothermal method // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 7389–7395.
57. Kadoma Y., Kim J.-M., Abiko K., Ohtsuki K., Ui K., Kumagai N. Optimization of electrochemical properties of LiFePO_4/C prepared by an aqueous solution method using sucrose // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 1034–1041.
58. Pei B., Wang Q., Zhang W., Yang Z., Chen M. Enhanced performance of LiFePO_4 through hydrothermal synthesis coupled with carbon coating and cupric ion doping // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 5667–5672.
59. Liu Y., Cao C. Enhanced electrochemical performance of nano-sized LiFePO_4/C synthesized by an ultrasonic-assisted co-precipitation method // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 4694–4699.
60. Huang B., Zheng X., Fan X., Song G., Lu M. Enhanced rate performance of nano-micro structured LiFePO_4/C by improved process for high-power Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 4865–4868.
61. Zhang D., Cai R., Zhou Y., Shao Z., Liao X.-Z., Ma Z.-F. Effect of milling method and time on the properties and electrochemical performance of LiFePO_4/C composites prepared by ball milling and thermal treatment // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 2653–2661.
62. Cheng F., Wan W., Tan Z., Huang Y., Zhou H., Chen J., Zhang X. High power performance of nano- LiFePO_4/C cathode material synthesized via lauric acid-assisted solid-state reaction // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 2999–3005.
63. Wang Y., Sun B., Park J.-S., Kim W.-S., Kim H.-S., Wang G. Morphology control and electrochemical properties of nanosize LiFePO_4 cathode material synthesized by co-precipitation combined with *in situ* polymerization // *J. Alloy. Compd.* 2011. Vol. 509. P. 1040–1044.
64. Yang L., Liang G., Wang L., Zhi X., Ou X. Effect of consumption amount of lithium salt on the properties of LiFePO_4/C cathode materials // *J. Alloy. Compd.* 2010. Vol. 496. P. 376–379.
65. Wang M., Xue Y., Zhang K., Zhang Y. Synthesis of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanoplates and their usage for fabricating superior high-rate performance LiFePO_4 // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 4294–4298.
66. Liu Y., Cao C., Li J. Enhanced electrochemical performance of carbon nanospheres – LiFePO_4 composite by PEG based sol-gel synthesis // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 3921–3926.
67. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Liu M. One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO_4 // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 3206–3210.
68. Myung S.-T., Komaba S., Hirosaki N., Yashiro H., Kumagai N. Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO_4/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 4213–4222.
69. Waser O., Buchel R., Hintennach A., Novak P., Pratsinis S. E. Continuous flame aerosol synthesis of carbon-coated nano- LiFePO_4 for Li-ion batteries // *J. Aerosol. Sci.* 2011. Vol. 42. P. 657–667.
70. Bai Y.-M., Qiu P., Wen Z.-L., Han S.-C. Improvement of electrochemical performances of LiFePO_4 cathode materials by coating of polythiophene // *J. Alloy. Compd.* 2010. Vol. 508. P. 1–4.
71. Yang G., Zhang X., Liu J., He X., Wang J., Xie H., Wang R. Synthesis of $\text{LiFePO}_4/\text{polyacenes}$ using iron oxyhydroxide as an iron source // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 1211–1215.
72. Nien Y.-H., Carey J. R., Chen J.-S. Physical and electrochemical properties of LiFePO_4/C composite cathode prepared from various polymer-containing precursors // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 193. P. 822–827.
73. Zhao B., Jiang Y., Zhang H., Tao H., Zhong M., Jiao Z. Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO_4 cathode materials // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 189. P. 462–466.
74. Zhao X., Tang X., Zhang L., Zhao M., Zhai J. Effects of neodymium aliovalent substitution on the structure and electrochemical performance of LiFePO_4 // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 5899–5904.
75. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries // *Nature*. 2008. Vol. 451. P. 652–657.

76. Inagaki M., Kaneko K., Nishizawa T. Nanocarbons – recent research in Japan // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 1401–1417.
77. Inaba M., Yoshida H., Ogumi Z. In situ Roman Study of Electrochemical Lithium Insertion into Mesocarbon Microbeads Heat-Treated at Various Temperatures // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 2572–2578.
78. Kavan L., Grätzel M., Rathouský J., Zukal A. Nanocrystalline TiO₂ (Anatase) Electrodes: Surface Morphology, Adsorption, and Electrochemical Properties // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 394–400.
79. Wagemaker M., Borghols W. J. H., Mulder F. M. Large Impact of Particle Size on Insertion Reactions. A Case for Anatase Li_xTiO₂ // J. Amer. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 4323–4327.
80. Ortiz G. F., Hanzu I., Lavela P., Tirado J. L., Knauth P., Djenizian T. A novel architected negative electrode based on titania nanotube and iron oxide nanowire composites for Li-ion microbatteries // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 4041–4046.
81. Wen C. J., Huggins R. A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-tin system // J. Solid State Chem. 1980. Vol. 35. P. 376–384.
82. Wang J., Raistrick I. D., Huggins R. A. Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1986. Vol. 133. P. 457–460.
83. Nacimiento F., Alcántara R., Tirado J. L. Cobalt and tin oxalates and PAN mixture as a new electrode material for lithium ion batteries // J. Electroanal. Chem. 2010. Vol. 642. P. 143–149.
84. Whitehead A. H., Elliott J. M., Owen J. R., Attard G. S. Electrodeposition of mesoporous tin films // Chem. Commun. 1999. Vol. 0. P. 331–332.
85. Uchida I., Sato H. Preparation of Binder-Free, Thin Film LiCoO₂ and Its Electrochemical Responses in a Propylene Carbonate Solution // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. P. L139–L141.
86. Guo Q., Subramanian V. R., Weidner J. W., White R. E. Estimation of Diffusion Coefficient of Lithium in Carbon Using AC Impedance Technique // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149. P. A307–A318.
87. Волгин М. А., Чуриков А. В., Коноплянцева Н. А., Гридина Н. А., Львов А. Л. Электрохимическая интеркаляция лития в тонкие слои пироуглерода // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 7. С. 761–767.
88. Филалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
89. Филалков А. С. Формирование структуры и свойств углеродистых материалов. М.: Металлургия, 1965. 288 с.
90. Baker R. T., Harris P. S. The formation of filamentous carbon // Chemistry and physics of carbon / ed. P. L. Walker. New York; Basel: M. Dekker Inc., 1978. Vol. 5. P. 83–165.
91. Granqvist C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998 // Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2000. Vol. 60. P. 201–262.
92. Cantalini C., Sun H. T., Faccio M., Pelino M., Santucci S., Lozzi L., Passacantando M. NO₂ sensitivity of WO₃ thin film obtained by high vacuum thermal evaporation // Sensor. Actuat. B-Chem. 1996. Vol. 31. P. 81–87.
93. Nanba T., Takahashi T., Takada J., Osaka A., Miura Y., Yasui I., Kishimoto A., Kudo T. Characterization of amorphous tungsten trioxide thin films prepared by RF magnetron sputtering method // J. Non-Cryst. Solids. 1994. Vol. 178. P. 233–237.
94. Meulenkaamp E. A. Mechanism of WO₃ Electrodeposition from Peroxy-Tungstate Solution // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 1664–1671.
95. Алешина Л. А., Глазкова С. В., Луговская Л. А., Малиненко В. П., Фофанов А. Д. Воздействие циклического переключения напряжения на структуру аморфного анодного WO₃ // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 9. С. 988–994.
96. Модестов А. Д., Чешко А. Д., Давыдов А. Д. Исследование анодного поведения вольфрама в метансульфоновой кислоте методами вольтамперометрии, электрохимического импеданса и фотоэлектрохимии // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 1468–1475.
97. Biaggio S. R., Rocha-Filho R. C., Vilche J. R., Varela F. E., Gassa L. M. A study of thin anodic WO₃ films by electrochemical impedance spectroscopy // Electrochim. Acta. 1997. Vol. 42. P. 1751–1758.
98. Goossens A., Macdonald D. D. A photoelectrochemical impedance spectroscopic study of passive tungsten // J. Electroanal. Chem. 1993. Vol. 352. P. 65–81.
99. Kim J.-D., Pyun S.-I., Oriani R. A. Effects of applied current density and potential step on the stress generation during anodic oxidation of tungsten in 0.1 M H₂SO₄ solution // Electrochim. Acta. 1995. Vol. 40. P. 1171–1176.
100. Davazoglou D., Donnadieu A. Optical oscillator strengths and quantum mechanics matrix elements of WO₃ polycrystalline thin films // J. Non-Cryst. Solids. 1994. Vol. 169. P. 64–71.
101. Davazoglou D., Moutsakis A., Valamontes V., Psycharis V., Tsamakis D. Tungsten Oxide Thin Films Chemically Vapor Deposited at Low Pressure by W(CO)₆ Pyrolysis // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 595–599.
102. Arakaki J., Reyes R., Horn M., Estrada W. Electrochromism in NiO_x and WO_x obtained by spray pyrolysis // Sol. Energ. Mat. Sol. C. 1995. Vol. 37. P. 33–41.
103. Kim D.-J., Pyun S.-I. Hydrogen transport through anodic WO₃ films // Electrochim. Acta. 1998. Vol. 43. P. 2341–2347.
104. Macdonald D. D., Sikora E., Sikora J. The kinetics of growth of the passive film on tungsten in acidic phosphate solutions // Electrochim. Acta. 1998. Vol. 43. P. 2851–2861.

105. Baruffaldi C., Cattarin S., Musiani M. Deposition of non-stoichiometric tungsten oxides + MO_2 composites (M=Ru or Ir) and study of their catalytic properties in hydrogen or oxygen evolution reactions // *Electrochim. Acta*. 2003. Vol. 48. P. 3921–3927.
106. Sikora J., Sikora E., Macdonald D. D. The electronic structure of the passive film on tungsten // *Electrochim. Acta*. 2000. Vol. 45. P. 1875–1883.
107. Timofeeva E. V., Tsirlina G. A., Petrii O. A. Formation of Rechargeable Films on Platinum in

Sulfuric Acid Solutions of Isopolytungstates // *Russ. J. Electrochem.* 2003. Vol. 39. P. 795–806.

108. Грилихес С. Я., Тихонов К. И. Электролитические и химические покрытия. Л.: Химия, 1990. 288 с.

109. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.

110. Жесть. Технические условия. ГОСТ 13345-85. М.: Стандартинформ, 1987. 10 с.

REFERENCES

1. Guerard D., Herold A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon*, 1975, vol. 13, pp. 337–345.
2. Basu S., Zeller C., Flanders P. J., Fuerst C. D., Johnson W. D., Fischer J. E. Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds. *Mater. Sci. Eng.*, 1979, vol. 38, pp. 275–283.
3. Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.*, 1980, vol. 15, pp. 783–789.
4. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 1188–1194.
5. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Masquelier C., Goodenough J. B. Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 2581–2586.
6. Fu P., Zhao Y., Dong Y., An X., Shen G. Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with high performance by optimized solid-state synthesis routine. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, pp. 651–657.
7. Jiang T., Pan W., Wang J., Bie X., Dub F., Wei Y., Wang C., Chen G. Carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material prepared by a PVA assisted sol-gel method. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 3864–3869.
8. Duan W., Hu Z., Zhang K., Cheng F., Tao Z., Chen J. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ core-shell nanocomposite as a superior cathode material for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 6485–6490.
9. Ko Y. N., Koo H. Y., Kim J. H., Yi J. H., Kang Y. C., Lee J. H. Characteristics of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 6682–6687.
10. Wang C., Liu H., Yang W. An integrated core-shell structured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material of LIBs prepared by a momentary freeze-drying method. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 5281–5285.
11. Chen Q., Zhang T., Qiao X., Lic D., Yang J. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofibers composite as a high performance cathode material for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2013, vol. 234, pp. 197–200.
12. Wang L., Zhang L.-C., Lieberwirth I., Xu H.-W., Chen C.-H. A $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ thin film with high rate capability as a cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, pp. 52–55.
13. Chang C., Xiang J., Shi X., Han X., Yuan L., Sun J. Rheological phase reaction synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ cathode for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, pp. 2232–2237.
14. Li X., He W., Xiao Z., Peng F., Chen J. Ionothermal synthesis and rate performance studies of nanostructured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites as cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electr.*, 2013, vol. 17, pp. 1991–2000.
15. Ren M. M., Zhou Z., Gao X. P., Peng W. X., Wei J. P. Core-Shell $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composites as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, pp. 5689–5693.
16. Rui X. H., Li C., Chen C. H. Synthesis and characterization of carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials with different carbon sources. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 3374–3380.
17. Chen Q., Wang J., Tang Z., He W., Shao H., Zhang J. Electrochemical performance of the carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material synthesized by a sol-gel method. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, pp. 5251–5257.
18. Dahn J. R., Sleight A. K., Shi H., Reimers J. N., Way B. M., Zhong Q., Von Sacken U. Carbons and Graphites as Substitutes for the Lithium Anode, in *Lithium Batteries; New Materials, New Perspectives*. In: *Lithium batteries: new materials, developments, and perspectives*. Ed. by G. Pistoia. Elsevier, 1994. P. 147.
19. Tran T. D., Feikert J. H., Song X., Kinoshita K. Commercial Carbonaceous Materials as Lithium Intercalation Anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, pp. 3297–3302.

20. Anani A., Crouch-Baker S., Huggins R. A. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Several Binary Lithium Alloy Negative Electrode Materials at Ambient Temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, pp. 3098–3102.
21. Winter M., Besenhard J. O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, pp. 31–50.
22. Idota Y., Kubota T., Matsufuji A., Maekawa Y., Miyasaka T. Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material. *Science*, 1997, vol. 276, pp. 1395–1397.
23. Sharma R. A., Seefurth R. N. Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, vol. 123, pp. 1763–1768.
24. Boukamp B. A., Lesh G. C., Huggins R. A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, pp. 725–729.
25. Julien C. M., Mauger A., Zaghib K., Groult H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics*, 2014, vol. 2, pp. 132–154.
26. Dahn J. R., Fuller E. W., Obrovac M., von Sacken U. Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and Li-MnO_2 and consequences for the safety of Li-ion cells. *Solid State Ionics*, 1994, vol. 69, pp. 265–270.
27. Baba Y., Okada S., Yamaki J.-I. Thermal stability of Li_xCoO_2 cathode for lithium ion battery. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, pp. 311–316.
28. MacNeil D. D., Dahn J. R. The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes I. $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, pp. A1205–A1210.
29. Bang H. J., Joachin H., Yang H., Amine K., Prakash J. Contribution of the Structural Changes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathodes on the Exothermic Reactions in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, pp. A731–A737.
30. Zaghib K., Dubé J., Dallaire A., Galoustov K., Guerfi A., Ramanathan M., Benmayza A., Prakash J., Mauger A., Julien C. M. Enhanced thermal safety and high power performance of carbon-coated LiFePO_4 olivine cathode for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, vol. 219, pp. 36–44.
31. Doughty D., Roth E. P. A General Discussion of Li Ion Battery Safety. *The Electrochemical Society's Interface*, 2012, vol. 21, pp. 37–44.
32. Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Solid State Ionics*, 1981, vols. 3–4, pp. 171–174.
33. Plichta E., Salomon M., Slane S., Uchiyama M., Chua D., Ebner W. B., Lin H. W. A rechargeable $\text{Li/Li}_x\text{CoO}_2$ Cell. *J. Power Sources*, 1987, vol. 21, pp. 25–31.
34. Antolini E. LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 170, pp. 159–171.
35. Peng Z. S., Wan C. R., Jiang C. Y. Synthesis by sol-gel process and characterization of LiCoO_2 cathode materials. *J. Power Sources*, 1998, vol. 72, pp. 215–220.
36. Yang W.-D., Hsieh C.-Y., Chuang H.-J., Chen Y.-S. Preparation and characterization of nanometric-sized LiCoO_2 cathode materials for lithium batteries by a novel sol-gel method. *Ceram. Int.*, 2010, vol. 36, pp. 135–140.
37. Porthault H., Cras F. Le, Franger S. Synthesis of LiCoO_2 thin films by sol-gel process. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 6262–6267.
38. Jeong E.-D., Won M.-S., Shim Y.-B. Cathodic properties of a lithium-ion secondary battery using LiCoO_2 prepared by a complex formation reaction. *J. Power Sources*, 1998, vol. 70, pp. 70–77.
39. Li Y., Wan C., Wu Y., Jiang C., Zhu Y. Synthesis and characterization of ultrafine LiCoO_2 powders by a spray-drying method. *J. Power Sources*, 2000, vol. 85, pp. 294–298.
40. Santiago E. I., Andrade A. V. C., Paiva-Santosc C. O., Bulhões L. O. S. Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis. *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, pp. 91–102.
41. Larcher D., Palacín M. R., Amatucci G. G., Tarascon J.-M. Electrochemically Active LiCoO_2 and LiNiO_2 Made by Cationic Exchange under Hydrothermal Conditions. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 408–417.
42. Adschiri T., Hakuta Y., Arai K. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, vol. 39, pp. 4901–4907.
43. Shin Y. H., Koo S.-M., Kim D. S., Lee Y.-H., Veriansyah B., Kim J., Lee Y.-W. Continuous hydrothermal synthesis of HT- LiCoO_2 in supercritical water. *J. Supercrit. Fluid.*, 2009, vol. 50, pp. 250–256.
44. Obrovac M. N., Mao O., Dahn J. R. Structure and electrochemistry of LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ti, Mn, Fe, Co, Ni}$) prepared by mechanochemical synthesis. *Solid State Ionics*, 1998, vol. 112, pp. 9–19.
45. Yan H., Huang X., Lu Z., Huang H., Xue R., Chen L. Microwave synthesis of LiCoO_2 cathode materials. *J. Power Sources*, 1997, vol. 68, pp. 530–532.
46. Ogihara T., Kodera T., Myoujin K., Motohira S. Preparation and electrochemical properties of cathode materials for lithium ion battery by aerosol process. *Mater. Sci. Eng. B*, 2009, vol. 161, pp. 109–114.
47. Chung S.-Y., Bloking J. T., Chiang Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.*, 2002, vol. 1, pp. 123–128.
48. Park K. S., Son J. T., Chung H. T., Kim S. J., Lee C. H., Kang K. T., Kim H. G. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 . *Solid State Commun.*, 2004, vol. 129, pp. 311–314.

49. Konarova M., Taniguchi I. Preparation of carbon coated LiFePO₄ by a combination of spray pyrolysis with planetary ball-milling followed by heat treatment and their electrochemical properties. *Powder Technol.*, 2009, vol. 191, pp. 111–116.
50. Zaghib K., Ravet N., Gauthier M., Gendron F., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Optimized electrochemical performance of LiFePO₄ at 60°C with purity controlled by SQUID magnetometry. *J. Power Sources*, 2006, vol. 163, pp. 560–566.
51. Kim C. W., Park J. S., Lee K. S. Effect of Fe₂P on the electron conductivity and electrochemical performance of LiFePO₄ synthesized by mechanical alloying using Fe³⁺ raw material. *J. Power Sources*, 2006, vol. 163, pp. 144–150.
52. Kim J.-K., Choi J.-W., Chauhan G. S., Ahn J.-H., Hwang G.-C., Choi J.-B., Ahn H.-J. Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, pp. 8258–8264.
53. Wang K., Cai R., Yuan T., Yu X., Ran R., Shao Z. Process investigation, electrochemical characterization and optimization of LiFePO₄/C composite from mechanical activation using sucrose as carbon source. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 2861–2868.
54. Gao X., Hu G., Peng Z., Du K. LiFePO₄ cathode power with high energy density synthesized by water quenching treatment. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 4777–4782.
55. Yu F., Zhang J., Yang Y., Song G. Reaction mechanism and electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode materials synthesized by carbothermal method. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 7389–7395.
56. Liu H.-P., Wang Z.-X., Li X.-H., Guo H.-J., Peng W.-J., Zhang Y.-H., Hu Q.-Y. Reaction mechanism and electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode materials synthesized by carbothermal method. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 7389–7395.
57. Kadoma Y., Kim J.-M., Abiko K., Ohtsuki K., Ui K., Kumagai N. Optimization of electrochemical properties of LiFePO₄/C prepared by an aqueous solution method using sucrose. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 1034–1041.
58. Pei B., Wang Q., Zhang W., Yang Z., Chen M. Enhanced performance of LiFePO₄ through hydrothermal synthesis coupled with carbon coating and cupric ion doping. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 5667–5672.
59. Liu Y., Cao C. Enhanced electrochemical performance of nano-sized LiFePO₄/C synthesized by an ultrasonic-assisted co-precipitation method. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 4694–4699.
60. Huang B., Zheng X., Fan X., Song G., Lu M. Enhanced rate performance of nano-micro structured LiFePO₄/C by improved process for high-power Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 4865–4868.
61. Zhang D., Cai R., Zhou Y., Shao Z., Liao X.-Z., Ma Z.-F. Effect of milling method and time on the properties and electrochemical performance of LiFePO₄/C composites prepared by ball milling and thermal treatment. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 2653–2661.
62. Cheng F., Wan W., Tan Z., Huang Y., Zhou H., Chen J., Zhang X. High power performance of nano-LiFePO₄/C cathode material synthesized via lactic acid-assisted solid-state reaction. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 2999–3005.
63. Wang Y., Sun B., Park J.-S., Kim W.-S., Kim H.-S., Wang G. Morphology control and electrochemical properties of nanosize LiFePO₄ cathode material synthesized by co-precipitation combined with *in situ* polymerization. *J. Alloy. Compd.*, 2011, vol. 509, pp. 1040–1044.
64. Yang L., Liang G., Wang L., Zhi X., Ou X. Effect of consumption amount of lithium salt on the properties of LiFePO₄/C cathode materials. *J. Alloy. Compd.*, 2010, vol. 496, pp. 376–379.
65. Wang M., Xue Y., Zhang K., Zhang Y. Synthesis of FePO₄·2H₂O nanoplates and their usage for fabricating superior high-rate performance LiFePO₄. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 4294–4298.
66. Liu Y., Cao C., Li J. Enhanced electrochemical performance of carbon nanospheres – LiFePO₄ composite by PEG based sol-gel synthesis. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 3921–3926.
67. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Liu M. One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO₄. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 3206–3210.
68. Myung S.-T., Komaba S., Hirosaki N., Yashiro H., Kumagai N. Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO₄/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 4213–4222.
69. Waser O., Buchel R., Hintennach A., Novak P., Pratsinis S. E. Continuous flame aerosol synthesis of carbon-coated nano-LiFePO₄ for Li-ion batteries. *J. Aerosol. Sci.*, 2011, vol. 42, pp. 657–667.
70. Bai Y.-M., Qiu P., Wen Z.-L., Han S.-C. Improvement of electrochemical performances of LiFePO₄ cathode materials by coating of polythiophene. *J. Alloy. Compd.*, 2010, vol. 508, pp. 1–4.
71. Yang G., Zhang X., Liu J., He X., Wang J., Xie H., Wang R. Synthesis of LiFePO₄/polyacenes using iron oxyhydroxide as an iron source. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 1211–1215.
72. Nien Y.-H., Carey J. R., Chen J.-S. Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/C composite cathode prepared from various polymer-containing precursors. *J. Power Sources*, 2009, vol. 193, pp. 822–827.
73. Zhao B., Jiang Y., Zhang H., Tao H., Zhong M., Jiao Z. Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO₄ cathode materials. *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, pp. 462–466.

74. Zhao X., Tang X., Zhang L., Zhao M., Zhai J. Effects of neodymium aliovalent substitution on the structure and electrochemical performance of LiFePO_4 . *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 5899–5904.
75. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries. *Nature*, 2008, vol. 451, pp. 652–657.
76. Inagaki M., Kaneko K., Nishizawa T. Nanocarbons – recent research in Japan. *Carbon*, 2004, vol. 42, pp. 1401–1417.
77. Inaba M., Yoshida H., Ogumi Z. *In situ* Roman Study of Electrochemical Lithium Insertion into Mesocarbon Microbeads Heat-Treated at Various Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 2572–2578.
78. Kavan L., Grätzel M., Rathouský J., Zuskal A. Nanocrystalline TiO_2 (Anatase) Electrodes: Surface Morphology, Adsorption, and Electrochemical Properties. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, pp. 394–400.
79. Wagemaker M., Borghols W. J. H., Mulder F. M. Large Impact of Particle Size on Insertion Reactions. A Case for Anatase Li_xTiO_2 . *J. Amer. Chem. Soc.*, 2007, vol. 129, pp. 4323–4327.
80. Ortiz G. F., Hanzu I., Lavela P., Tirado J. L., Knauth P., Djenizian T. A novel architected negative electrode based on titania nanotube and iron oxide nanowire composites for Li-ion microbatteries. *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, pp. 4041–4046.
81. Wen C. J., Huggins R. A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-tin system. *J. Solid State Chem.*, 1980, vol. 35, pp. 376–384.
82. Wang J., Raistrick I. D., Huggins R. A. Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 133, pp. 457–460.
83. Nacimiento F., Alcántara R., Tirado J. L. Cobalt and tin oxalates and PAN mixture as a new electrode material for lithium ion batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 642, pp. 143–149.
84. Whitehead A. H., Elliott J. M., Owen J. R., Attard G. S. Electrodeposition of mesoporous tin films. *Chem. Commun.* 1999, vol. 0, pp. 331–332.
85. Uchida I., Sato H. Preparation of Binder-Free, Thin Film LiCoO_2 and Its Electrochemical Responses in a Propylene Carbonate Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, pp. L139–L141.
86. Guo Q., Subramanian V. R., Weidner J. W., White R. E. Estimation of Diffusion Coefficient of Lithium in Carbon Using AC Impedance Technique. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A307–A318.
87. Volgin M. A., Churikov A. V., Konopljanceva N. A., Gridina N. A., L'vov A. L. Jeletrohimicheskaja interkaljacija litija v tonkie sloi pirougljeroda [Electrochemical lithium intercalation into thin pyrolytic carbon layers]. *Elektrohimija*, 1998, vol. 34, pp. 761–767 (in Russian).
88. Fialkov A. S. *Uglerod, mezhsloevye soedinenija i kompozity na ego osnove* [Carbon, interlayer compounds and composites on its base]. Moscow, Aspekt press, 1997. 718 p. (in Russian).
89. Fialkov A. S. *Formirovanie struktury i svojstv uglegrafитovyh materialov* [Structure and properties formation of carbonaceous materials]. Moscow, Metallurgija Publ., 1965. 288 p. (in Russian).
90. Baker R. T., Harris P. S. The formation of filamentous carbon. In: *Chemistry and physics of carbon*. Ed. P. L. Walker, New York, Basel, M. Dekker Inc., 1978, vol. 5, pp. 83–165.
91. Granqvist C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2000, vol. 60, pp. 201–262.
92. Cantalini C., Sun H. T., Faccio M., Pelino M., Santucci S., Lozzi L., Passacantando M. NO_2 sensitivity of WO_3 thin film obtained by high vacuum thermal evaporation. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 1996, vol. 31, pp. 81–87.
93. Nanba T., Takahashi T., Takada J., Osaka A., Miura Y., Yasui I., Kishimoto A., Kudo T. Characterization of amorphous tungsten trioxide thin films prepared by rf magnetron sputtering method. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, vol. 178, pp. 233–237.
94. Meulenkaamp E. A. Mechanism of WO_3 Electrodeposition from Peroxy-Tungstate Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 1664–1671.
95. Aleshina L. A., Glazkova S. V., Lugovskaja L. A., Malinenko V. P., Fofanov A. D. Vozdejstvie ciklicheskogo perekljuchenija naprjazhenija na strukturu amorfnoho anodnogo WO_3 [Influence of cyclic voltage switching on the structure of amorphous anodized WO_3]. *Elektrohimija*, 1998, vol. 34, pp. 988–994 (in Russian).
96. Modestov A. D., Cheshko A. D., Davydov A. D. Issledovanie anodnogo povedenija vol'frama v metansul'fonovoj kislothe metodami vol'tamperometrii, jeletrohmicheskogo impedansa i fotojeletrohimii [Study of tungsten anodic behavior in methanesulphonic acid using voltammetry, electrochemical impedance and photoelectrochemical methods]. *Elektrohimija*, 1998, vol. 34, pp. 1468–1475 (in Russian).
97. Biaggio S. R., Rocha-Filho R. C., Vilche J. R., Varela F. E., Gassa L. M. A study of thin anodic WO_3 films by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, pp. 1751–1758.
98. Goossens A., Macdonald D. D. A photoelectrochemical impedance spectroscopic study of passive tungsten. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 352, pp. 65–81.
99. Kim J.-D., Pyun S.-I., Oriani R. A. Effects of applied current density and potential step on the stress generation during anodic oxidation of tungsten in 0.1 M H_2SO_4 solution. *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, pp. 1171–1176.
100. Davazoglou D., Donnadieu A. Optical oscillator strengths and quantum mechanics matrix elements of WO_3 polycrystalline thin films. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, vol. 169, pp. 64–71.
101. Davazoglou D., Moutsakis A., Valamontes V., Psycharis V., Tsamakis D. Tungsten Oxide Thin Films Chemically Vapor Deposited at Low Pressure by

W(CO)₆ Pyrolysis. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 595–599.

102. Arakaki J., Reyes R., Horn M., Estrada W. Electrochromism in NiO_x and WO_x obtained by spray pyrolysis. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 1995, vol. 37, pp. 33–41.

103. Kim D.-J., Pyun S.-I. Hydrogen transport through anodic WO₃ films. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, pp. 2341–2347.

104. Macdonald D. D., Sikora E., Sikora J. The kinetics of growth of the passive film on tungsten in acidic phosphate solutions. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, pp. 2851–2861.

105. Baruffaldi C., Cattarin S., Musiani M. Deposition of non-stoichiometric tungsten oxides + MO₂ composites (M=Ru or Ir) and study of their catalytic properties in hydrogen or oxygen evolution reactions. *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, pp. 3921–3927.

106. Sikora J., Sikora E., Macdonald D. D. The electronic structure of the passive film on tungsten. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, pp. 1875–1883.

107. Timofeeva E. V., Tsirlina G. A., Petrii O. A. Formation of Rechargeable Films on Platinum in Sulfuric Acid Solutions of Isopolytungstates. *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, pp. 795–806.

108. Grilihes S. Ja., Tihonov K. I. *Elektroliticheskie i himicheskie pokrytija* [Electrochemical and chemical coatings]. Leningrad, Himija Publ., 1990. 280 p. (in Russian).

109. Bokshtejn B. S. *Diffuzija v metallah* [Diffusion in metals]. Moscow, Metallurgija Publ, 1978. 248 p. (in Russian).

110. *State Standard 13345-85. Zhest [Tin-plate and black plate]. Specifications.* Moscow, Standartinform Publ., 1987. 10 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванищев Александр Викторович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Института химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: +7(8452) 51-64-13, e-mail: ivanischevav@inbox.ru

Библиографическое описание статьи

Иванищев А. В. Подходы к созданию электродов на основе интеркаляционных соединений лития // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 2. С. 51–76. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-51-76

For citation

Ivanishchev A. V. Approaches to the Creation of Electrodes Based on Lithium Intercalation Compounds. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 51–76. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-51-76

УДК 541.135.5

ДИАГНОСТИКА ПЕРВИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА МЕТОДОМ ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЕЙВЛЕТ-АНАЛИЗА

Е. М. Петренко¹, В. П. Луковцев^{1✉}, М. С. Петренко²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет МЭИ»
111250, Россия, Москва, Красноказарменная ул., 14

✉ E-mail: el-02@mail.ru

Поступила в редакцию 19.03.2018 г.

В работе рассмотрен способ обработки параметров шумовых характеристик химических источников тока (ХИТ) с использованием вейвлет-анализа с целью получения достоверной информации о текущем состоянии источника тока. Обобщение и анализ результатов измерений электрохимических шумов ХИТ для оценки текущего состояния первичных химических источников тока показали возможность применения вейвлет-анализа.

Ключевые слова: первичные элементы, шумовая спектроскопия, степень разряженности, вейвлет-анализ.

DIAGNOSIS OF PRIMARY CHEMICAL POWER SOURCES BY NOISE SPECTROSCOPY WITH WAVELET ANALYSIS

Elena M. Petrenko¹, ORCID: 0000-0002-0676-7304, el-02@mail.ru
Vyacheslav P. Lukovtsev^{1✉}, ORCID: 0000-0001-8097-7230, el-02@mail.ru
Mikhail S. Petrenko², ORCID: 0000-0002-8713-4970, el-02@mail.ru

¹A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31, Leninsky Prosp., Moscow, 199071, Russia

²National Research University «Moscow Power Engineering Institute»
14, Krasnokazarmennaya Str., Moscow, 111250, Russia

Received 19 March 2018

The paper considers a method for processing the parameters of noise characteristics of chemical current sources using wavelet analysis in order to obtain reliable information about the current state of the current source. Generalization and analysis of the results of measurements of electrochemical noise of chemical current sources for the assessment of the current state of primary chemical current sources have shown the possibility of using wavelet analysis.

Key words: primary chemical sources of electric current, noise spectroscopy, depth of the source discharge, wavelet analysis.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-77-83

ВВЕДЕНИЕ

Для решения проблемы прогнозирования поведения химических источников тока (ХИТ) в настоящее время используется импедансная и шумовая спектроскопия ХИТ [1–6].

Шумовая диагностика позволяет определять степень разряженности источников тока в достаточно широком диапазоне (0–70%), который является наиболее интересным с точки зрения реальной эксплуатации. В связи с этим представляется целесообразным применить шумовую спектроско-

пию в качестве физически независимого метода исследования.

Диагностические методы, основанные на регистрации шумов, не требуют внешнего воздействия, т. е. могут использоваться для неразрушающего контроля, не влияющего на нормальное функционирование исследуемых объектов.

Однако диагностика первичных ХИТ методом шумовой спектроскопии с использованием Фурье-преобразования отображает лишь общие сведения об исследуемом сигнале в целом и не даёт представления о локальных свойствах сигнала при быстрых временных изменениях его спектрального состава. По своей сути преобразование Фурье даёт представление о том, какие частоты в спектре сигнала присутствуют, но не может ответить на вопрос, каково время существования спектральных составляющих сигнала. Для временной локализации спектральных компонентов необходимо сформировать частотно-временное представление сигнала. Эту задачу может решить так называемое оконное преобразование Фурье [7].

В случае применения оконного преобразования Фурье вводится движущаяся вдоль независимой переменной (пространство или время) оконная функция, имеющая компактный носитель. Ширина окна выбирается в несколько раз меньше длительности сигнала. Временной интервал сигнала разделяется на подынтервалы (дискретные или непрерывные в зависимости от заданного алгоритма скольжения оконной функции). Преобразование Фурье выполняется последовательно для каждого подынтервала в отдельности. Тем самым осуществляется переход к частотно-временному (или частотно-координатному) представлению сигналов, при этом в пределах каждого подынтервала сигнал предполагается стационарным.

Результатом оконного преобразования Фурье является семейство спектров, которым отображается изменение спектра сигнала по интервалам сдвига окна преоб-

разования. Это позволяет выделять на координатной оси и анализировать особенности нестационарных сигналов. Размер носителя оконной функции (ширина окна) обычно устанавливается соизмеримым с предполагаемыми длительностями особенностей сигнала. В результате оконное преобразование Фурье сопоставляет функцию двух переменных – частоты и положения окна (временное или координатное) исходному сигналу. При этом для получения результатов, позволяющих характеризовать свойства исследуемого сигнала, необходимо в оконном преобразовании Фурье заложить априори размер стационарности сигнала, что, по сути, очень затруднительно сделать при исследовании шумовых характеристик. Поэтому для анализа особенностей таких сигналов более эффективно использование вейвлет-анализа.

Вейвлеты и основанные на них интегральные вейвлет-преобразования были предложены в начале 90-х годов прошлого века [8] хотя первый простейший тип вейвлета по существу был описан Хааром ещё в 1909 году.

В предлагаемой статье рассмотрен способ обработки параметров шумовых характеристик ХИТ с использованием вейвлет-анализа [9] с целью получения достоверной информации о текущем состоянии источника тока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали литий-тионилхлоридные химические источники тока производства фирм «Saft» (Франция) – LS-33600 (далее – серия *S*) и «Tadiran» (Израиль) – SL-2780 (далее – серия *T*).

Для уменьшения влияния внешних электромагнитных излучений, температуры окружающей среды и механических микровибраций на шумовые характеристики ХИТ применяли экранирование, термостабилизацию, а измерительное устройство устанавливали на упругую демпфирующую пластину.

Обработку полученных результатов проводили с использованием дискретного вейвлет-преобразования, которое может быть определено как многоуровневое «дерево» низкочастотных и высокочастотных фильтров (рис. 1).

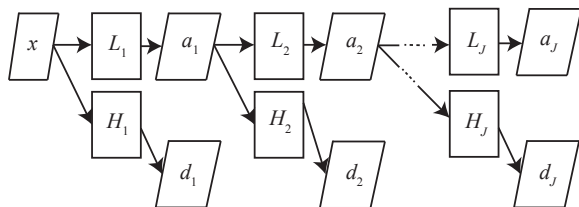


Рис. 1. «Дерево» фильтров

Fig. 1. "Tree" of filters

Полностью разложить исходный сигнал – вектор x размером $2N$, где N – целое число, возможно на $J = N - 1$ уровне.

Низкочастотный фильтр $\{L_n\}$ ($n = 1, 2, \dots, J$) уменьшает количество информации входного сигнала. Результатом низкочастотной фильтрации является вектор аппроксимирующих коэффициентов a_n , содержащий низкочастотную информацию. Высокочастотный фильтр $\{H_n\}$ предоставляет недостающую информацию. Результатом высокочастотной фильтрации является вектор детализирующих коэффициентов d_n , содержащий высокочастотную информацию. Фильтры уменьшают размер входного вектора в два раза.

Входным сигналом для первого уровня разложения является вектор x , для последующих n разложений входным сигналом является вектор аппроксимирующих коэффициентов a_{n-1} предыдущего ($n - 1$) уровня.

Результатом полного разложения исходного сигнала является вектор детализирующих коэффициентов d_n и последний аппроксимирующий коэффициент a_J , значение которого не что иное, как среднее значение $\bar{x}$.

Вейвлет Хаара реализуется банком фильтров в виде двух матриц: $H = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$, $L = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$.

По сути, детализирующие коэффициенты d_n каждого уровня разложения есть не что иное, как векторы, содержащие соответствующие полосы частот. Если частота

сэмплирования сигнала x равна f , то первая полоса d_1 содержит информацию о частотах $f - f/2$, вторая $f/2 - f/4$ и т. д.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подсчитав энергию каждой полосы d_n (уравнение (1)) и построив зависимость этой энергии от уровня разложения n , получаем график распределения энергии сигнала (рис. 2), причём первый уровень содержит самую высокочастотную информацию, а последний – самую низкочастотную:

$$Ed_n = \sum_{k=1}^{2^{n-1}} d_{n,k}^2. \quad (1)$$

Более детальное представление о сигналах, находящихся в определённых частотных полосах, позволяет провести вейвлет-анализ. Современный вейвлет-анализ по сути своей представляет последовательное пошаговое рекуррентное применение

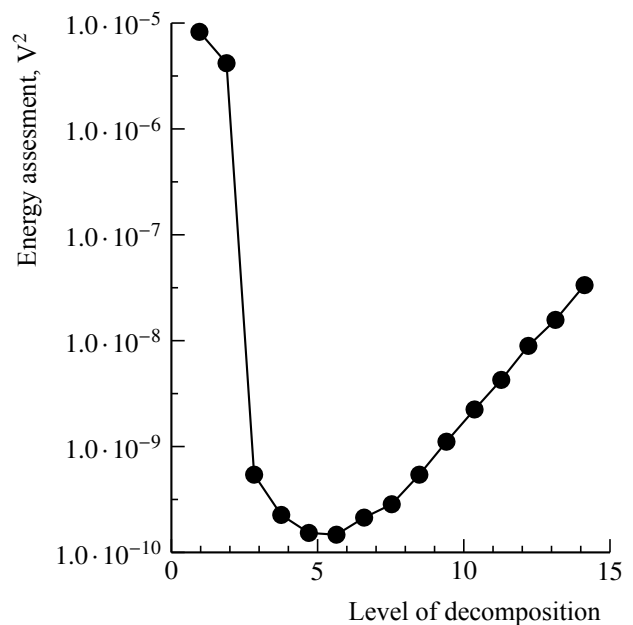


Рис. 2. График распределения энергии сигнала

Fig. 2. A graph of the distribution of the energy estimate of the signal

пары фильтров (низкочастотный + высокочастотный) к результатам низкочастот-

ной фильтрации предыдущего шага (уровня). При этом результаты высокочастотной фильтрации и есть искомая частотная субполоса. Подсчитав энергию каждой субполосы, можно её отложить на графике, построив таким образом график распределения энергии по полосам частот (рис. 3, 4). Сумма энергий всех субполос (уровней разложения) равна энергии исходного сигнала (согласно соотношению Парсеваля).

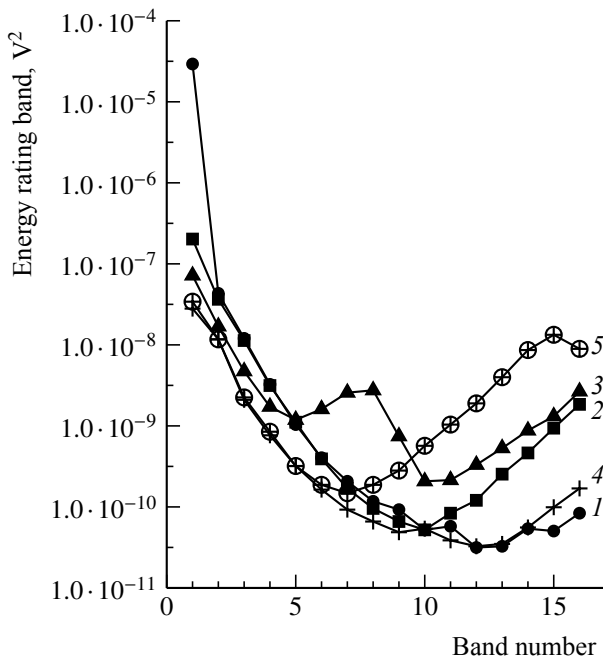


Рис. 3. Усреднённые вейвлет-спектры шума для разных степеней разряженности (серия S), %: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100

Fig. 3. Averaged wavelet noise spectra for different degrees of discharge (series S), %: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100

Представленные на этих рисунках графики позволяют сделать вывод о том, что с помощью вейвлет-анализа можно найти зависимости между степенью разряженности элемента и энергией шумового сигнала.

Рассмотрение графиков распределения энергии показало, что информативная частотная полоса попадает в первые четыре субполосы: 200–100, 100–50, 50–25 и 25–12.5 Гц. На рис. 5, 6 представлены зависимости логарифма значений энергии первых четырёх полос (уровней разложения) от степени разряженности ХИТ.

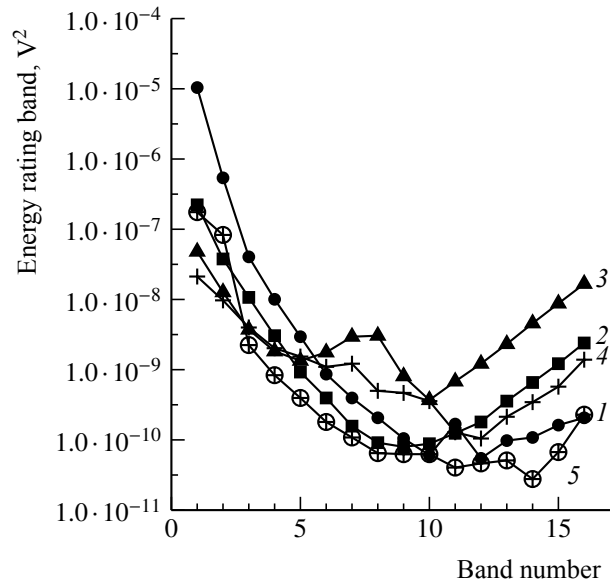


Рис. 4. Усреднённые вейвлет-спектры шума для разных степеней разряженности (серия T), %: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100

Fig. 4. Averaged wavelet noise spectra for different degrees of discharge (series T), %: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100

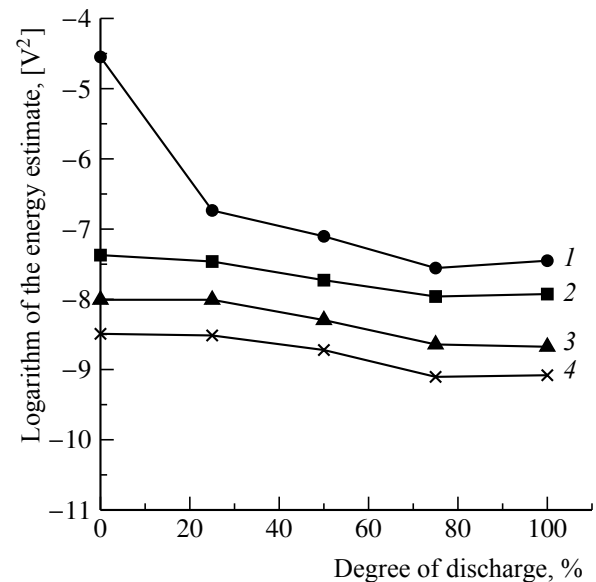


Рис. 5. Зависимость логарифмов значений энергии первых четырёх полос (уровней разложения) от степени разряженности элементов серии S для субполос, Гц: 1 – 100–200; 2 – 100–50; 3 – 50–25; 4 – 25–12.4

Fig. 5. Dependence of the logarithms of the values of the energy estimate of the first four bands (decomposition levels) on the degree of discharge of the elements of the S series for subbands, Hz: 1 – 100–200; 2 – 100–50; 3 – 50–25; 4 – 25–12.4

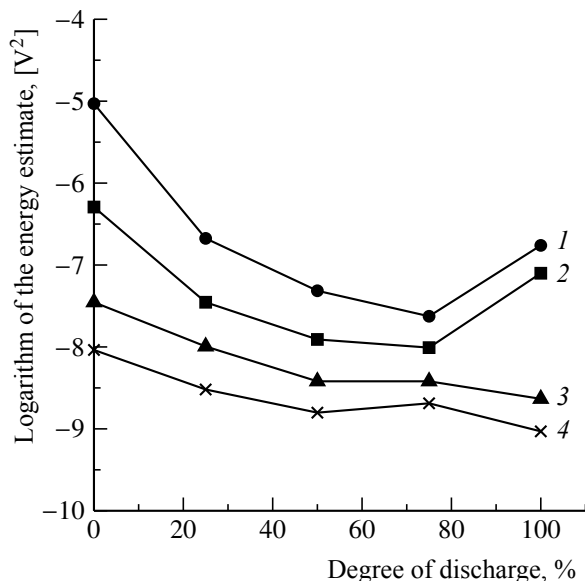


Рис. 6. Зависимость логарифмов значений энергии первых четырёх полос (уровней разложения) от степени разряженности элементов серии T , Гц: 1 – 100–200; 2 – 100–50; 3 – 50–25; 4 – 25–12.4

Fig. 6. Dependence of the logarithms of the values of the energy estimate of the first four bands (decomposition levels) on the degree of discharge of the elements of the T series, Hz: 1 – 100–200; 2 – 100–50; 3 – 50–25; 4 – 25–12.4

Чтобы получить одну кривую и одновременно усилить значение информативного признака, можно перемножить между собой логарифмы значений энергии первых четырёх субполос для каждой степени разряда соответственно. Полученная зависимость для серий S и T представлена на рис. 7.

Как видно из рис. 7, зависимость информативного параметра от степени разряженности элемента является монотонной при степенях разряженности ХИТ от 0 до 75%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение и анализ результатов измерений электрохимических шумов ХИТ для оценки текущего состояния первичных ХИТ

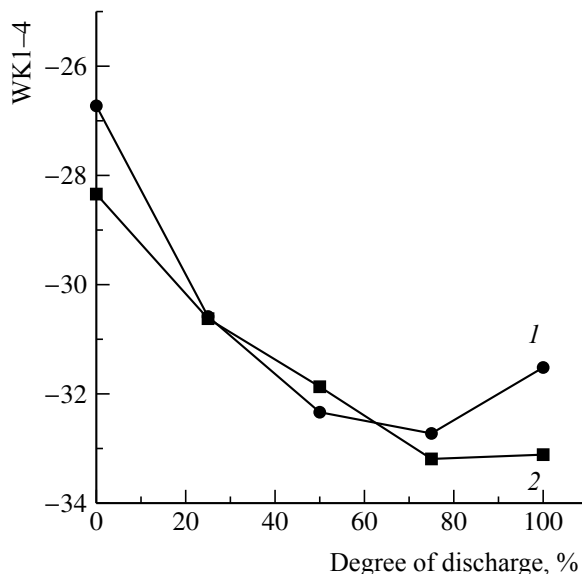


Рис. 7. Зависимости информативного параметра (WK1–4) от степени разряженности ХИТ (серии S – 1, серия T – 2)

Fig. 7. Dependences of the informative parameter (WK1–4) on the degree of discharge of elements (series T – 1, series S – 2)

показали, что наряду с преобразованием Фурье возможно применение вейвлет-анализа. Однако, несмотря на то что вейвлеты позволяют расширить инструментальную базу информационных технологий обработки данных, мы не предлагаем полную замену одного из средств обработки и анализа информации на другую.

Выбор конкретного вида и типа обработки во многом зависит от анализируемых сигналов и типа исследуемого источника тока. При практическом использовании выбор метода обработки и анализа информации всегда остаётся за исследователем.

Полученные зависимости могут лечь в основу разработки комплексной методики диагностирования ХИТ, основанной на импедансной спектроскопии и шумовой диагностике.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-09375).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-29-09375).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петренко Е. М., Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Ключев А. Л. Оценка состояния литиевых химических источников тока методом импедансной спектроскопии // *Электрохим. энергетика*. 2010. Т. 10, № 3. С. 128–132.
2. Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Петренко Е. М. Электрохимический импеданс литий-тионилхлоридных источников тока в высокочастотной области спектра // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. 2015. Т. 82, № 11. С. 17–18.
3. Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Khozyainova N. S. Electrochemical Impedance of Microelectrodes // *Russ. J. Electrochem.* 2000. Vol. 36, № 8. P. 879–882.
4. Способ определения остаточной ёмкости первичного источника тока: пат. 2295139 С2, Российская Федерация, МПК G 01 R31/36 / Дрибин-

- ский А. В., Луковцев В. П., Максимов Е. М., Ротенберг З. А.; заявл. 21.04.2005; опубл. 10.03.2007.
5. Lukovtsev V. P., Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Maksimov E. M., Uriev V. N. Estimating Depth of Discharge of Lithium-Thionyl Chloride Batteries from Their Impedance Characteristics // *Russ. J. Electrochem.* 2005. Vol. 41, № 10. P. 1097–1101.
6. Grafov B. M., Klyuyev A. L., Davydov A. D., Lukovtsev V. P. Chebyshev's noise spectroscopy for testing electrochemical systems // *Bulgarian Chemical Communications*. 2017. Vol. 49, № SIC. P. 102–105.
7. Сергиенко А. Б. Цифровая обработка сигналов. 2-е изд. СПб.: Питер, 2006. 751 с.
8. Дремин И. М., Иванов О. В., Нечитайло В. А. Вейвлеты и их использование // *Успехи физ. наук*. 2001. Т. 171, № 5. С. 465–501.
9. Новиков Л. В. Основы вейвлет-анализа сигналов: учеб. пособие. СПб.: Модус+, 1999, 153 с.

REFERENCES

1. Petrenko E. M., Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Klyuev A. L. Ocenka sostojanija litievych himicheskikh istochnikov toka metodom impedansnoj spektroskopii [Estimation of the State of Lithium Electrochemical Cells by the Impedance Spectroscopy Method]. *Elrktrohimicheskaya Energetika* [Electrochemical energetics], 2010, vol. 10, no. 3, pp. 128–132 (in Russian).
2. Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Petrenko E. M. Elektrokhimicheskii impedans litii-tionilchloridnykh istochnikov toka v vysokochastotnoi oblasti spectra [Electrochemical impedance of lithium-thionyl chloride current sources in the high-frequency range]. *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk* [Actual Problems of the Humanities and Natural Sciences], 2015, vol. 82, no. 11, pp. 17–18 (in Russian).
3. Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Khozyainova N. S. Electrochemical Impedance of Microelectrodes. *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, no. 8, pp. 879–882.
4. *Sposob opredelenija ostatochnoj emkosti pervichnogo istochnika toka* [Method for Determining the Residual Capacity of Primary Current Sources]. Pat.

- RF no. 2295139 C2 MPK [IPC] G 01 R31/36. Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Maksimov E. M., Rotenberg Z. A. Dated April 21, 2005 (in Russian).
5. Lukovtsev V. P., Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Maksimov E. M., Uriev V. N. Estimating Depth of Discharge of Lithium-Thionyl Chloride Batteries from Their Impedance Characteristics. *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, no. 10, pp. 1097–1101.
6. Grafov B. M., Klyuyev A. L., Davydov A. D., Lukovtsev V. P. Chebyshev's noise spectroscopy for testing electrochemical systems. *Bulgarian Chemical Communications*. 2017, vol. 49, no. SIC, pp. 102–105.
7. Sergienko A. B. *Cifrovaya obrabotka signalov*. [Digital signal processing]. 2nd ed. Saint Petersburg, Piter Publ., 2006. 751 p. (in Russian).
8. Nechitailo V. A., Ivanov O. V., Dremmin I. M. Wavelets and their uses. *Phys. Usp.*, 2001, vol. 44, no. 5, pp. 447–478.
9. Novikov L. V. *Osnovi veivlet-analiza signalov: uchebnoe posobie* [Basics of wavelet analysis of signals]. Saint Petersburg, Modus+ Publ., 1992. 152 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Петренко Елена Михайловна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Луковцев Вячеслав Павлович – кандидат технических наук, зав. лабораторией «Электроанализ и электрохимические сорбционные процессы», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Петренко Михаил Сергеевич – студент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет МЭИ», Москва. Служебный телефон: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Петренко Е. М., Луковцев В. П., Петренко М. С. Диагностика первичных химических источников тока методом шумовой спектроскопии с использованием вейвлет-анализа // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 2. С. 77–83. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-77-83

For citation

Lukovtsev V. P., Petrenko E. M., Petrenko M. S. Diagnosis of Primary Chemical Power Sources by Noise Spectroscopy with Wavelet Analysis. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 77–83. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-77-83

УДК 541.135.5

ДИАГНОСТИКА ПЕРВИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА МЕТОДОМ ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФУРЬЕ

Е. М. Петренко, В. П. Луковцев[✉]

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

[✉] E-mail: el-02@mail.ru

Поступила в редакцию 19.03.2018 г.

В работе рассмотрен способ обработки параметров шумовых характеристик химических источников тока (ХИТ) с использованием Фурье-преобразования с целью получения достоверной информации о текущем состоянии источника тока. Обобщение и анализ результатов измерений электрохимических шумов ХИТ показали, что их обработка с использованием преобразования Фурье позволяет провести оценку текущего состояния источников тока.

Ключевые слова: первичные элементы, шумовая спектроскопия, степень разряженности, Фурье-преобразование.

DIAGNOSIS OF PRIMARY CHEMICAL POWER SOURCES BY NOISE SPECTROSCOPY WITH FOURIER TRANSFORMS

Elena M. Petrenko, ORCID: 0000-0002-0676-7304, el-02@mail.ru
Vyacheslav P. Lukovtsev[✉], ORCID: 0000-0001-8097-7230, el-02@mail.ru

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31, Leninsky Prospect, Moscow, 199071, Russia*

Received 19 March 2018

The paper considers a method for processing the parameters of the noise characteristics of a HIT using Fourier transforms in order to obtain reliable information about the current state of the current source. Generalization and analysis of the results of measurements of electrochemical noises of chemical current sources have shown that their processing using the Fourier transform makes it possible to estimate the current state of the current sources.

Key words: primary chemical sources of electric current, noise spectroscopy, depth of the source discharge, Fourier transform.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-84-90

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов прогнозирования поведения химических источников тока (ХИТ) является важной задачей, для решения которой необходима оценка текущего состояния их параметров в процессе эксплуатации и хранения. Такая оценка в первую очередь должна давать информацию о степени разряженности предполагаемых к применению источников тока.

На сегодняшний день для решения этой проблемы используется спектроскопия электрохимического импеданса ХИТ [1–5]. Этот метод весьма эффективен в диапазоне остаточной ёмкости от 0 до 70%. В диапазоне же от 100 до 70% определение остаточной ёмкости представляется весьма затруднительным вследствие отсутствия заметного изменения информативного параметра в пределах его абсолютного отклонения от средней величины. В связи с этим представляется целесообразным для дальнейшего развития

методики диагностирования состояния ХИТ применить шумовую спектроскопию в качестве физически независимого метода исследования.

К преимуществам диагностических методов, основанных на регистрации шумов, следует отнести то, что они не требуют внешнего воздействия, т. е. могут использоваться для неразрушающего контроля, не влияющего на нормальное функционирование исследуемых объектов.

До настоящего времени в диагностике электрохимических систем были распространены методы, основанные на подавлении и фильтрации шумов с целью выделения постоянной составляющей процесса («полезного сигнала»). Игнорирование шумов приводило к потере информации о состоянии исследуемого объекта и, как следствие, уменьшению надёжности метода в целом и достоверности конкретного диагноза в частности.

В предлагаемой статье с целью устранения указанных недостатков основное внимание уделено комплексному анализу параметров шумовых характеристик ХИТ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали литий-тионилхлоридные ХИТ производства фирм «Saft» (Франция) – LS-33600 (далее – серия *S*) и «Tadiran» (Израиль) – SL-2780 (далее – серия *T*).

Очевидно, что на шумовые характеристики оказывают влияние такие внешние дестабилизирующие факторы, как естественный электромагнитный и микросейсмический фон. Поэтому для уменьшения влияния внешних электромагнитных излучений и механических микровибраций на шумовые характеристики ХИТ применяли экранирование, а измерительное устройство устанавливали на упругую демпфирующую пластину.

При разработке данного метода необходимо было также проанализировать влияние

температуры окружающей среды на шумовые характеристики исследуемых объектов.

Были проведены измерения шумовых характеристик ХИТ при воздействии на них термоизлучающего устройства, обеспечивающего достаточно быстрое увеличение температуры окружающей среды до +40°C. Наблюдаемое изменение среднего значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) происходило без существенного изменения параметров электрохимических шумов. Тем не менее была введена термостабилизация исследуемых ХИТ.

Поиск параметров электрохимических шумов, потенциально пригодных для диагностирования работоспособности и степени разряженности ХИТ, проводили следующим образом.

Аналоговый электрический сигнал после усиления преобразуется в дискретный временной ряд $z(t)$. Естественной единицей измерения времени t является промежуток времени t_0 между двумя последовательными измерениями аналогового электрического сигнала:

$$t_0 = 1/f_0, \quad (1)$$

где f_0 – частота дискретизации. При этом время t_0 принимает целочисленные значения.

Компьютерная обработка электрохимического шума включает несколько стадий.

Во многих практически важных электрохимических системах обработка электрохимического шума осложнена наличием в шумовом сигнале $z(t)$ линейного тренда.

Стадия 1

На стадии 1 происходит элиминирование линейного тренда. Оценка величины скорости тренда B может быть выполнена по формуле

$$B = \frac{12}{N \cdot M \cdot (N \cdot M - 1) \cdot (N \cdot M + 1)} \times \quad (2) \\ \times \sum_{t=0}^{N \cdot M - 1} z(t) \left(t - \frac{N \cdot M - 1}{2} \right),$$

где $z(t)$ – исходный шумовой сигнал.

Стадия 2

Пусть $y(t)$ представляет собой электрохимический шум за вычетом линейного тренда. Шумовой сигнал $y(t)$ вычисляется по формуле

$$y(t) = z(t) - B \cdot t. \quad (3)$$

Шум $y(t)$ всегда можно привести к нормализованному виду $x(t)$:

$$x(t) = [y(t) - \mu_y] / \sigma. \quad (4)$$

Здесь μ_y и σ_y – среднее значение и стандартное отклонение случайного временного ряда $y(t)$:

$$\mu_y = \langle y(t) \rangle, \quad (5)$$

$$\sigma_y^2 = \left\langle (y(t) - \mu_y)^2 \right\rangle, \quad (6)$$

где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают операцию усреднения по всему массиву экспериментальных точек $\{y(t)\}$.

Нормализованный шум $x(t)$ имеет нулевое среднее и единичную дисперсию:

$$\mu_y = 0, \quad (7)$$

$$\sigma_y^2 = 1. \quad (8)$$

Итак, стадия 2 в обработке электрохимического шума состоит в приведении временного ряда $y(t)$ к нормализованному виду $x(t)$.

Стадия 3

Разобьём нормализованный случайный временной ряд $x(t)$ на M секторов, в каждом из которых будет содержаться по N экспериментальных точек, таким образом, что $N = M$. Тогда вместо одномерного случайного временного ряда $x(t)$ длительностью $M \cdot N$ единиц времени получим M -мерный случайный временной ряд $\{x_m(t)\}$ длительностью N единиц времени. Индекс m принимает целочисленные значения от 0 до $(M - 1)$, а временной аргумент t – целочисленные значения от 0 до $(N - 1)$. Итак, стадия 3 в нахождении спектра электрохимического шума заключается в получении многомерного случайного временного ряда $\{x_m(t)\}$.

Стадия 4

На стадии 4 мы получаем M -мерный Фурье-образ $\{x_m(v)\}$ для M -мерного случайного временного ряда $\{x_m(t)\}$.

Алгоритм действий выглядит следующим образом:

$$x_m(v) = \frac{1}{N} \sum_{t=0}^{N-1} \exp(-j2\pi vt/N) x_m(t) \quad (9)$$

$$(v = 0, 1, 2, \dots, N - 1),$$

где j – мнимая единица.

Частота v принимает целочисленные значения от 0 до $(N - 1)$. Связь между обычной частотой f и целочисленной частотой v даётся соотношением

$$f = \frac{f_0}{N} v. \quad (10)$$

Стадия 5

Предполагается получение дискретного спектра $x^{(2)}(v)$ нормализованного электрохимического шума $x(t)$. Для этого воспользуемся алгоритмом

$$x^{(2)}(v) = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} x_m(v) \cdot (x_m(v))^*, \quad (11)$$

где звёздочкой $(\dots)^*$ обозначена комплексно-сопряжённая величина.

Переход от дискретного спектра $x^{(2)}(v)$ к размерному спектру $x^{(2)}(f)$ осуществляется в соответствии с уравнением

$$x^{(2)}(f) = \sigma_y^2 \cdot N \cdot t_0 \cdot x^{(2)}(v). \quad (12)$$

Стадия 6

Эта стадия состоит в проверке правильности выполненных вычислений. Должно соблюдаться следующее соотношение:

$$\sum_{v=0}^{N-1} x^{(2)}(v) = 1. \quad (13)$$

Описанный выше алгоритм позволяет получить набор шумовых параметров, предназначенных для диагностирования работоспособности и степени разряженности литиевых ХИТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ изменений полученных значений стандартного отклонения сигнала во времени, наклона шумового сигнала и НРЦ элементов показал практическое отсутствие монотонности зависимостей между перечисленными параметрами и степенью разряженности ХИТ. Подтверждением такого вывода служат графики, приведённые на рис. 1–3.

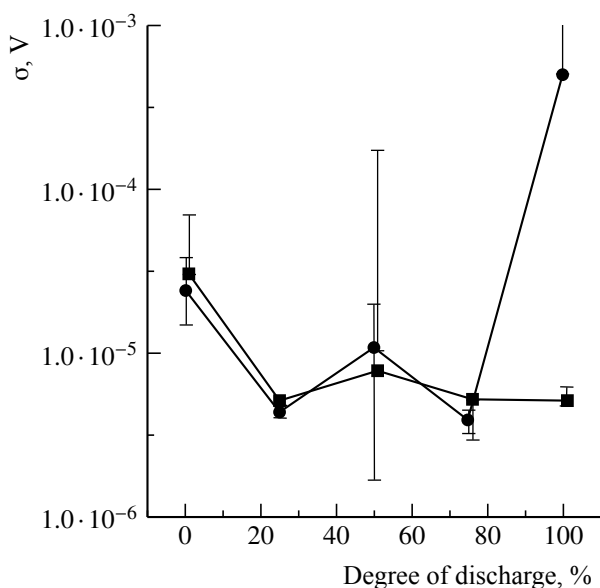


Рис. 1. Зависимость усреднённых значений стандартного отклонения шумового сигнала (σ) от степени разряженности ХИТ (серии S (●) и серии T (■))

Fig. 1. Dependence of the average values of the standard deviation of the noise signal (σ) on the degree of discharge of elements (series S (●) and series T (■))

Монотонность, которая является необходимым условием при оценке текущего состояния элементов, наблюдалась в частотной области. На рис. 4, 5 представлены усреднённые размерные спектры Фурье, полученные путём математической обработки шумовых сигналов.

Из графиков видно, что амплитуда спектральной плотности в полосе частот 10–100 Гц монотонно убывает с увеличением степени разряженности как для серии S, так и для серии T. В низкочастотной полосе (менее 10 Гц) монотонность нарушается.

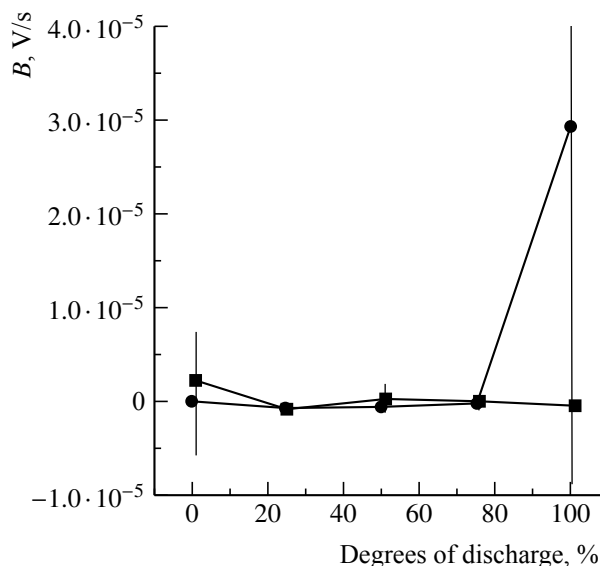


Рис. 2. Зависимость усреднённых значений наклона шумового сигнала B от степени разряженности ХИТ (серии S (●) и серии T (■))

Fig. 2. Dependence of the average values of the slope of the noise signal B on the degree of discharge of elements (series S (●) and series T (■))

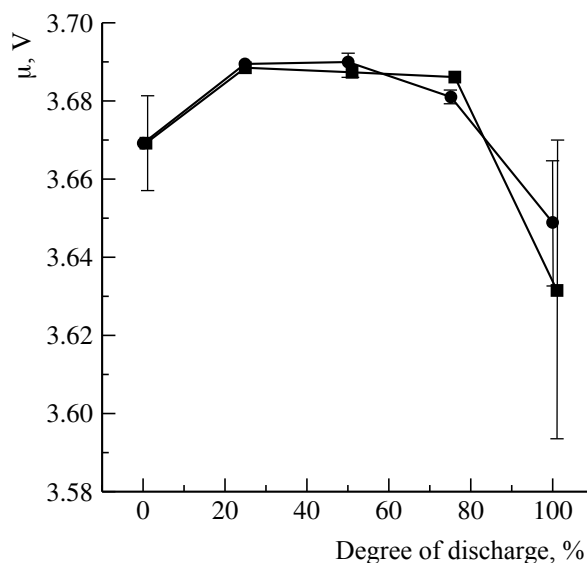


Рис. 3. Зависимость усреднённых значений НРЦ (μ) от степени разряженности ХИТ (серии S (●) и серии T (■))

Fig. 3. Dependence of averaged OCV (μ) values on the degree of discharge of elements (series S (●) and series T (■))

Для построения зависимости спектральной плотности шума от степени разряженности ХИТ в частотной области на основании Фурье-спектров в качестве инфор-

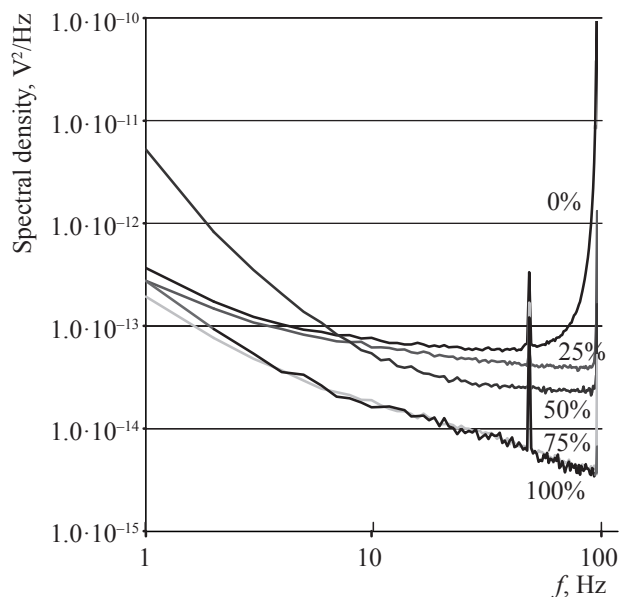


Рис. 4. Усреднённые размерные спектры шума для разных степеней разряженности (серия *S*)

Fig. 4. Averaged dimensional noise spectra for different degrees of discharge, series *S*

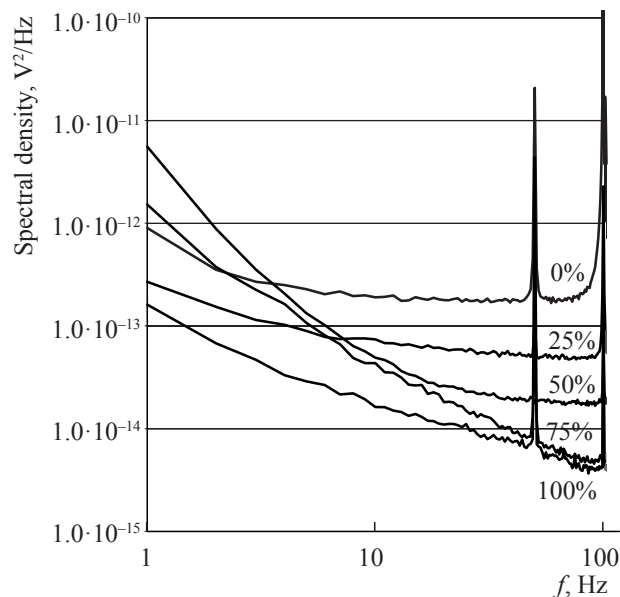


Рис. 5. Усреднённые размерные спектры шума для разных степеней разряженности (серия *T*)

Fig. 5. Averaged dimensional noise spectra for different degrees of discharge, series *T*

мативного параметра были выбраны гармоники в области 70 Гц.

Полученные зависимости спектральной плотности шума от степени разряженности ХИТ серий *S* и *T* представлены на рис. 6.

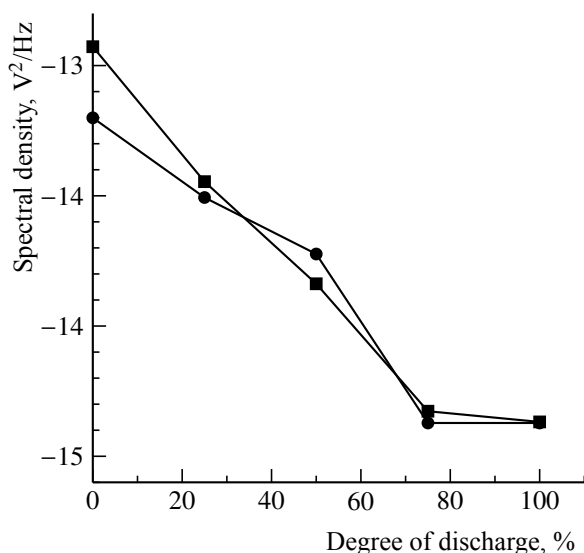


Рис. 6. Зависимости спектральной плотности шума на частоте 70 Гц от степени разряженности ХИТ (серии *S* (●) и серии *T* (■))

Fig. 6. Dependences of the spectral density of noise at a frequency of 70 Hz on the degree of discharge of elements (series *S* (●) and series *T* (■))

Как видно из рис. 6, при низких степенях разряженности элемента вплоть до 75% зависимость информативного параметра от степени разряженности элемента ярко выражена, что позволяет сделать вывод о целесообразности применения шумовой диагностики.

ВЫВОДЫ

1. Обобщение и анализ результатов измерений электрохимических шумов ХИТ показали, что их обработка с использованием преобразования Фурье позволяет провести оценку текущего состояния источников тока. В диапазоне степеней разряженности ХИТ от 0 до 70% их оценку целесообразно проводить с использованием шумовой диагностики, а в диапазоне от 70 до 100% надёжную оценку текущего состояния ХИТ даёт метод импедансной спектроскопии, как это было отмечено во введении.

2. Полученные зависимости могут лечь в основу разработки комплексной методики диагностирования ХИТ, основанной на импедансной спектроскопии и шумовой диагностике.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-09375).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-29-09375).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петренко Е. М., Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Ключев А. Л. Оценка состояния литиевых химических источников тока методом импедансной спектроскопии // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 3. С. 128–132.
2. Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Петренко Е. М. Электрохимический импеданс литий-тионилхлоридных источников тока в высокочастотной области спектра // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2015. Т. 82, № 11. С. 17–18.
3. Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Khozyainova N. S. Electrochemical Impe-

dance of Microelectrodes // Russ. J. Electrochem. 2000. Vol. 36, № 8. P. 879–882.

4. Способ определения остаточной ёмкости первичного источника тока: пат. 2295139 С2, Российская Федерация, МПК G 01 R31/36 / Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Максимов Е. М., Ротенберг З. А.; заявл. 21.04.2005; опубл. 10.03.2007.
5. Луковцев В. П., Ротенберг З. А., Дрибинский А. В., Максимов Е. М., Урьев В. Н. Оценка степени разряженности тионилхлоридно-литиевых источников тока по их импедансным характеристикам // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 10. С. 1234–1238.

REFERENCES

1. Petrenko E. M., Dribinsky A. V., Lukovtsev V. P., Klyuev A. L. Ocenka sostojanija litievych himicheskikh istochnikov toka metodom impedansnoj spektroskopii [Estimation of the State of Lithium Electrochemical Cells by the Impedance Spectroscopy Method]. *Elrktrohimicheskaya Energetika* [Electrochemical energetics], 2010, vol. 10, no. 3, pp. 128–132 (in Russian).
2. Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Petrenko E. M. Elektrokhimicheskii impedans litii-tionilxloridnykh istochnikov toka v vysokochastotnoi oblasti spectra [Electrochemical impedance of lithium-thionyl chloride current sources in the high-frequency range]. *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk* [Actual Problems of the Humanities and Natural Sciences], 2015, vol. 82, no. 11, pp. 17–18 (in Russian).

3. Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Khozyainova N. S. Electrochemical Impedance of Microelectrodes. *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, no. 8, pp. 879–882.

4. *Sposob opredeleniya ostatocnoy emkosti pervichnogo istochnika toka* [Method for Determining the Residual Capacity of Primary Current Sources]. Pat. RF no. 2295139 C2 MPK [IPC] G 01 R31/36. Dribinsky A. V., Lukovtsev V. P., Maksimov E. M., Rotenberg Z. A. Dated April 21, 2005 (in Russian).

5. Lukovtsev V. P., Rotenberg Z. A., Dribinsky A. V., Maksimov E. M., Uriev V. N. Ocenka stepeni razrjzhennosti tionilxloridno-litievych istochnikov toka po ih impedansnym harakteristikam [Impedance-Based Estimation of Discharge of Lithium Thionyl Chloride Batteries]. *Electrochimya*, 2005, vol. 41, no. 10, pp. 1234–1238 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Петренко Елена Михайловна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Луковцев Вячеслав Павлович – кандидат технических наук, зав. лабораторией «Электроанализ и электрохимические сорбционные процессы», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Петренко Е. М., Луковцев В. П. Диагностика первичных химических источников тока методом шумовой спектроскопии с использованием преобразования Фурье // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 2. С. 84–90. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-84-90

For citation

Petrenko M. S., Lukovtsev V. P. Diagnosis of Primary Chemical Power Sources by Noise Spectroscopy with Fourier Transforms. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 84–90. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-84-90

УДК 621.3+661.185+541.13

ПОЛУЧЕНИЕ РОДИЙСОДЕРЖАЩЕГО ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

А. Н. Тутаева, В. П. Луковцев[✉], В. В. Высоцкий

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

[✉] E-mail: el-02@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2018 г.

Исследованы условия восстановительного синтеза наночастиц металлического родия, предназначенного для катализа электрохимических реакций, протекающих на катодах, методом гидрозоль в водном растворе стабилизатора дисперсности TW-20 в присутствии сажи XC-72 и без неё. Методом динамического рассеяния света в полученной коллоидной системе подтверждены образование монодисперсных частиц родия со средним диаметром не более 50 нм и их стабильность.

Ключевые слова: родий, катализатор, носитель, стабилизатор, коллоидные частицы, наночастицы.

PREPARATION OF RHODIUM-CONTAINING CATALYST HIGH DISPERSITY FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY DEVICES

Alevtina N. Tutaeva, ORCID: 0000-0003-1301-0163, el-02@mail.ru

Vyacheslav P. Lukovtsev[✉], ORCID: 0000-0001-8097-7230, el-02@mail.ru

Vladimir V. Visotskii, ORCID: 0000-0001-9472-6432, visotskii@phyc.ac.ru

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

Received 22 March 2018

The conditions of the reduction synthesis of metallic rhodium nanoparticles, intended for catalysis of electrochemical reactions, proceeding on cathodes was investigated by the method hydrosol in water solution of TW-20 dispersity stabilizer in presence black-carbon XC-72 and without it. The formation in resulting colloidal system of monodispersed rhodium particles with average size not more than 50 nm and their stability was confirmed by the method of dynamic light scattering.

Key words: rhodium, catalyst, carrier, stabilizer, colloid particles, nanoparticles.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-91-97

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы электрохимических процессов (протекающих на катодах, например, водородо-воздушных топливных элементов, металлгидридных аккумуляторов, при электролизе воды) представляют собой сложную композицию включающую помимо металла-катализатора носитель катализатора, в качестве которого могут использоваться (традиционно) углеродные материалы, а в последнее время и оксиды переходных металлов. Носитель является необходимым

ингредиентом каталитической композиции, фиксирующим наночастицы металла-катализатора на своей поверхности. Он играет роль токопроводящей подложки и способствует равномерному распределению наночастиц металла по поверхности электрода. Кроме того, в композицию включают связующее вещество – твёрдый полимерный электролит типа *Nafion*, обеспечивающий необходимые адгезионно-когезионные свойства электродной массы.

В настоящее время применительно к электрохимическим процессам достаточ-

но широко исследованы моноплатиновые катализаторы и катализаторы биметаллические PtM_1 и триметаллические PtM_1M_2 (M – металлы переходной группы Fe, Co, Ni, Cr) с модифицированными свойствами [1,2], позволяющими снизить деградацию и повысить стабильность катализатора и соответственно сократить расход платины.

Как известно, каталитические свойства металлов платиновой группы таблицы Д. И. Менделеева определяются наличием свободных мест в d -оболочке атома металла. В связи с этим большой интерес представляет исследование каталитических свойств другого платинового металла – родия – в электрохимических процессах.

Родий хорошо известен как катализатор многих процессов органического синтеза, в частности реакций гидрогенизации циклических и гетероциклических соединений [3]. Высокая каталитическая активность его проявляется в том, что он смягчает условия проведения реакций, снижая требуемые температуру и давление. Особо активен родий в виде черни [4], что позволяет надеяться на высокую каталитическую активность нанодисперсного родия в катодных процессах.

Методы получения металлов коллоидной степени дисперсности многочисленны и разнообразны [5], вместе с тем актуальной остаётся проблема стабильности готового катализатора, наночастицы которого подвергаются с течением времени агрегированию и рекристаллизации.

В настоящее время синтез материалов в коллоидном состоянии широко исследуется и привлекает большое внимание со стороны и науки, и промышленности в связи с различиями свойств одних и тех же веществ, находящихся в компактном либо дисперсном виде. Механическое и физическое диспергирование (например, измельчение, испарение, сублимация, конденсация и т. д.), несмотря на сравнительно простое конструкционное оформление, менее предпочтительны для получения тонких дисперсий из-за высокого нижнего пре-

дела дисперсности (размер частиц не менее 100 нм). Электрохимические, химические, радиационно-химические, плазмохимические способы превращения веществ дают возможность получения коллоидных (1–100 нм) дисперсий, эффект применения которых в области катализа реакций, и электрохимических в том числе, оказывается весьма существенным.

В связи с этим нами была поставлена задача: исследовать условия синтеза наночастиц родия в процессе жидкофазного восстановления иона родия (III) водородом и адсорбции свежееобразованных частиц на поверхности углеродного носителя, изучить активность полученного родиевого катализатора в окислительно-восстановительных процессах (например, восстановления кислорода) и оценить каталитические свойства родия в сравнении с платиновыми катализаторами.

В литературе [5] описано применение метода гидрозоль для получения металлического родия в смеси с платиной в присутствии амфифильного ПАВ из класса бетаинов, однако дисперсность синтезированных частиц не указана. Авторами [6] осуществлён синтез наночастиц родия, размером 1.4 и 3.4 нм, предназначенного для катализа изотопного обмена водорода, химическим восстановлением иона металла кверцетином в обратных мицеллах в дисперсионной среде изеооктана. С точки зрения доступности использованных реагентов и возможности удаления технологических примесей метод применительно к созданию электрокатализатора нам представляется достаточно сложным.

В выборе метода гидрозоль и водорода в качестве восстановителя иона родия (III) мы руководствовались соображениями технологической простоты процесса и необходимостью получения элементного родия по возможности без побочных примесей, осложняющих выделение металла в чистом виде и снижающих его содержание в готовой каталитической композиции.

TW-20 является неионогенным ПАВ, не подвергающимся диссоциации в водном растворе [7, 9]. Дифильная молекула TW-20 состоит из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными неионогенными группами (рис. 1).

В реактор помещали тридистиллат воды, карбонат лития, раствор хлорида родия (III) ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), стабилизатор дисперсности TW-20, сажу XC-72. Концентра-

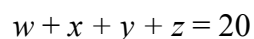


Fig. 1. The structural formula TW-20

ция TW-20 в опытах составляла $\sim 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л. Перемешивание содержимого реактора осуществляли магнитной мешалкой и барботирующим водородом. Длительность пропускания восстановителя ~ 3 –3.5 часа.

Анализ дисперсности проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer NanoZS («Malvern», Англия).

Результаты анализа приведены в виде дифференциальных кривых распределения количества частиц по размеру.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, 3 (кривая 3) представлены спектры дифференциального распределения количества частиц по размерам в растворе хлорида родия (III) и сажи, диспергированной в УЗ поле в водном растворе TW-20, на рис. 3 (кривые 1 и 2) и рис. 4 – результаты опытов. Согласно приведённым данным, в условиях эксперимента возможно получение достаточно однородных частиц с узким распределением по размерам (см. рис. 4, кривые 1, опыт без углеродного носителя). Воспроизводимость во времени полученных результатов и устойчивость систе-

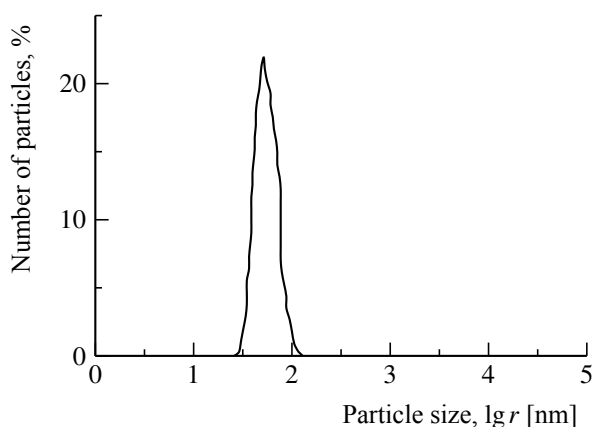


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения количества частиц по размерам для исходного водного раствора RhCl_3

Fig. 2. The differential distribution curve of the number of particles by size for the original solution RhCl_3 in water

мы в течение 7–8 суток подтверждается полным совпадением максимумов трёх кривых, которые соответствуют размеру частиц 40–45 нм (см. рис. 4).

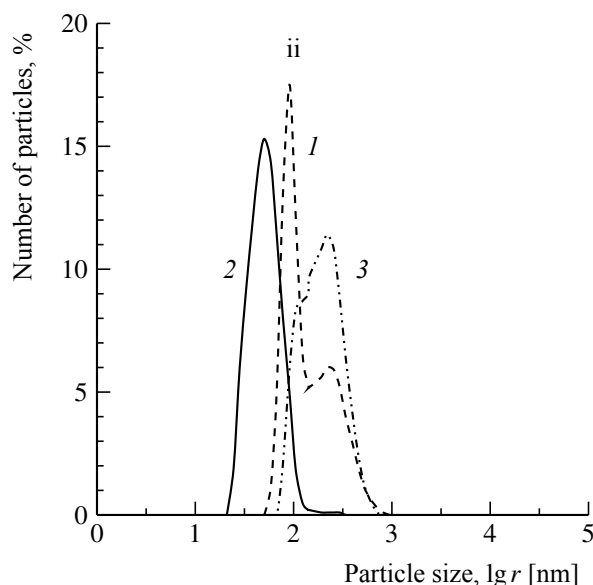


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения количества частиц по размерам: 1 – в присутствии носителя, 2 – без носителя, 3 – чистая сажа в растворе TW-20

Fig. 3. The differential distribution curves of the number of particles by size: 1 – in presence of a carrier, 2 – without a carrier, 3 – pure black carbon in the solution TW-20

Согласно рис. 3, средний размер частиц родия, синтезированного в растворе без носителя, меньше, чем в присутствии сажи, причём во втором случае получено бимодальное распределение. Второй пик (кривая 1) практически совпадает по вероятному размеру с пиком сажи (кривая 3). Вероятно, наночастицы синтезированного родия либо адсорбированы поверхностью сажи – из объёма исчезла мелкая фракция родия (менее 60 нм), либо произошло их агрегирование (пик ii, вероятный размер ~ 91.3 нм).

Соотношение численных концентраций чистого родия и чистой сажи (N_1) по результатам анализа методом ДРС составляет 545, т. е. в реакционной среде существует избыточное количество частиц родия, следовательно, часть восстановленного родия останется, по-видимому, взвешенной в жидкой

фазе, а не адсорбированной поверхностью углерода, как требуется для формирования каталитической композиции. При удалении жидкой фазы взвесь частиц родия будет присутствовать в виде механической примеси к полученному композиту.

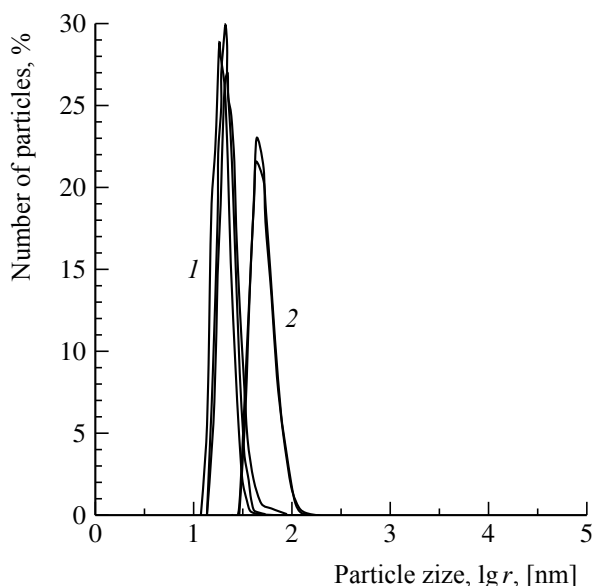


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения количества свежесформированных частиц по размерам (в системе без сажевого носителя): 1 – Rh-синтезированные частицы; 2 – примесь в исходном растворе $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4. The differential distribution curves of the number of particles by size of freshly formed rhodium particles: 1 – Rh-synthesized particles; 2 – a impurity in the original solution of $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Для оценки возможности равномерного распределения частиц родия по поверхности углеродного носителя и однородности полученного таким образом катализатора также представляется важной величиной соотношения суммарных площадей поверхности частиц родия и углерода (N_2). Из условий опыта расчётным путём было определено N_2 (при равных массовых количествах компонентов и средних размерах частиц родия и сажи 50 нм и 200 нм согласно дифференциальным кривым распределения числа частиц по размеру). Оно составило ~ 0.6 . Таким образом, с одной стороны, в системе экспериментально определён большой избыток частиц родия, а с другой, согласно выполненному расчёту, суммарная

поверхность дисперсного родия оказалась меньше (или почти равной) поверхности сажевых частиц. Это противоречие, по-видимому, связано с использованием в расчётах средних значений размеров частиц, и с учётом более высокой дисперсности родия, что вполне возможно, вычисленные величины N_2 и суммарной поверхности родия увеличатся.

Возможность присутствия в реакционной смеси более мелких частиц родия, чем было принято для расчёта, связана с особенностями метода анализа дисперсности: интенсивность рассеяния света, согласно уравнению Рэлея, прямо пропорциональна радиусу частиц в шестой степени и концентрации – в первой [10], т. е. даже при малой концентрации крупных частиц рассеяние ими лазерного луча может оказаться интенсивней, чем мелкими частицами, присутствующими в большом количестве. Таким образом, частицы родия должны фиксироваться поверхностью носителя при оптимальном соотношении между контактными поверхностями компонентов и тем самым в дальнейшем предотвращать рекристаллизацию металла.

В то же время в присутствии в реакционной среде частиц углеродного носителя возможна как иммобилизация свежесформированных частиц родия на поверхности сажи, так и их агрегирование, связанное со сложностью конкурирующих взаимодействий поверхностей родия и сажи со стабилизатором.

ВЫВОДЫ

На основе исследований условий восстановительного синтеза металлического родия в водном растворе TW-20 осуществлено получение коллоидной дисперсии металла. Методом динамического рассеяния света подтверждены образование моодисперсных наночастиц родия со средним размером не более 50 нм в водном растворе TW-20 и стабильность свежесформированных наноструктурированных частиц родия в течение ~ 200 ч в системе без носителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Лубнин Е. Н., Резникова Л. А. Сравнительное коррозионное поведение наноразмерных катодных катализаторов на основе платины для топливных элементов // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 10. С. 22–26.
2. Лозовая О. В. Катализаторы на углеродных и TiO_2 носителях для катодов ТЭ с пониженным содержанием платины и без нее: дис. ... канд. хим. наук. М., 2012. 175 с.
3. Федоров И. А. Родий. М.: Наука, 1966. 275 с.
4. Ненницеску К. Общая химия, М.: Мир, 1968. 816 с.
5. Bonnemann H., Nagabhushana K. S. Advantageous Fuel Cell Catalysts from Colloidal Nanometals // J. New Mater. Electrochem. Syst. 2004. Vol. 7. P. 93–108.
6. Сергеев М. О., Антонов А. Ю., Бояков Е. Е., Жаворонкова К. Н., Ревина А. А., Боева О. А. Каталитические свойства композитных систем на основе наночастиц родия в реакции изотопного обмена водорода // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26, № 7. С. 23–27.
7. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных средах. М.: Бином, 2007. 528 с.
8. Эмелло Г. Г., Бондаренко Ж. В., Грукалова Е. В., Фирсова Л. Д. Коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ, используемых в косметической промышленности // Тр. БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2012. № 4 (151). С. 20–24.
9. Миттел К. Л., Мукерджи П. Широкий мир мицелл // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / ред. К. Миттел. М.: Мир, 1980. С. 11–31.
10. Войцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.

REFERENCES

1. Tarasevich M. R., Bogdanovskaya V. A., Lubnin E. N., Reznikova L. A. Sravnitel'noe korrozionnoe povedenie nanorazmernykh katodnykh katalizatorov na osnove platiny dlya toplivnykh elementov [Comparative corrosion behavior of platinum – based nanoscale cathode catalysts for fuel cells]. *Korroziya: materialy, zashchita* [Corrosion: materials, defence], 2006, no. 10, pp. 22–26 (in Russian).
2. Lozovaya O. V. *Katalizatory na ugleodnykh i TiO_2 nositelyakh dlya katodov TE s ponizhennym soderzhaniiem platiny i bez neye. Diss. kand. khim. nauk* [The catalysts on carbon and TiO_2 carriers for cathodes FC with low platinum content and without it. Ph.D. Sci Dis.]. Moscow, 2012. 175 p. (in Russian).
3. Fedorov I. A. *Rodiy* [Rhodium]. Moscow, Nauka Publ., 1966. 275 p. (in Russian).
4. Nennitsesku K. *Obshchaya khimiya* [General chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1968. 816 p. (in Russian).
5. Bonnemann H., Nagabhushana K. S. Advantageous Fuel Cell catalysts from Colloidal Nanometals. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2004, vol. 7, pp. 93–108.
6. Sergeev M. O., Antonov A. Yu., Boyakov E. E., Zhavoronkova K. N., Revina A. A., Boyeva O. A. Kataliticheskiye svoystva kompozitnykh system na osnove nanochastist Rh v reaktsii izotopnogo obmena vodoroda [Catalytic properties of composite systems based Rh nanoparticles in hydrogen isotope exchange reaction]. *Uspeshi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2012, vol. 26, no. 7, pp. 23–27 (in Russian).
7. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley and Sons, Ltd., 2002. 547 p.
8. Emello G. G., Bondarenko J. V., Grukalo E. V., Firsova L. D. Colloid-chemical properties of surfactant technical specimens used in cosmetic industry. *Proceedings of BSTU. Chemistry, organic substances technology and biotechnology*, 2012, iss. 4 (151), pp. 20–24 (in Russian).
9. Mittel K., Mukerjee P. The wide world of micelles. In: *Micellization, solubilization, and microemulsion*. Ed. K. Mittal. New York, Plenum Press, 1977, vol. 1, pp. 1–22.
10. Voyutskiy S. S. *Kurs kolloidnoy khimii* [Course of colloidal chemistry]. Moscow, Himiya Publ., 1975. 512 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Тутаева Алевтина Николаевна – кандидат технических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-47-54, e-mail: el-02@mail.ru

Луковцев Вячеслав Павлович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Высоцкий Владимир Владимирович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный телефон: (495) 955-44-76, e-mail: visotskii@phche.ac.ru

Библиографическое описание статьи

Тутаева А. Н., Луковцев В. П., Высоцкий В. В. Получение родийсодержащего высокодисперсного катализатора для электрохимических энергетических устройств // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 2. С. 91–97. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-91-97

For citation

Tutaeva A. N., Lukovtsev V. P., Vysotskii V. V. Preparation of Rhodium-containing Catalyst high Dispersity for Electrochemical Energy Devices. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 91–97. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-91-97

УДК 544.6.018.2+544.032

**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАНИРОВАНИЯ
МНОГОФАКТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА**

И. М. Гамаюнова[✉], А. В. Ушаков

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

[✉] E-mail: gamay-irina@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.04.2018 г.

Исследовалась возможность использования метода планирования многофакторного эксперимента для оптимизации условий твердофазного синтеза катодного материала LiFePO_4/C . Параметрами оптимизации являлись содержание углерода в образцах, температура и длительность синтеза, функцией отклика – величина начальной разрядной ёмкости электрода. Был получен полином, ограниченный линейными членами. Дальнейшие эксперименты показали, что максимальную ёмкость демонстрировали электроды, синтезированные при значениях параметров, изменённых относительно первоначальных в направлении, согласующемся со знаками коэффициентов уравнения регрессии. Метод планирования многофакторного эксперимента позволил существенно облегчить выбор условий синтеза электродного материала, дав направление изменения значимых параметров для достижения оптимума (максимального значения функции отклика – удельной ёмкости).

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, электродный материал, фосфат железа(II)-лития, планирование многофакторного эксперимента, параметры оптимизации, линейные члены полинома, функция отклика.

**OPTIMIZING OF CONDITIONS FOR THE SOLID-STATE SYNTHESIS OF LITHIUM-ION BATTERY
ELECTRODE MATERIALS USING THE MULTIFACTORIAL EXPERIMENT PLANNING**

Irina M. Gamayunova[✉], ORCID: 0000-0002-6958-6711, gamay-irina@yandex.ru

Arseni V. Ushakov, ORCID: 0000-0003-0495-7750, arsenivushakov@ya.ru

*Saratov State University
83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia*

Received 22 April 2018

In this paper we investigated the possibility of using of the planning of the multifactor experiment technique to optimize conditions of the solid phase synthesis of the cathode material LiFePO_4/C . Parameters of optimization were the carbon content in the samples, the temperature and duration of synthesis; response function – the value of the initial discharge capacity of the electrode. A polynom bounded by linear members was obtained. Further experiments showed that the maximum capacity was demonstrated by electrodes which synthesized at parameter values changed relative to the original in the direction consistent with signs of the regression equation coefficients. The technique of the planning of the multifactorial experiment had made it possible to significantly facilitate the choice of electrode material synthesis conditions by giving the direction of the change significant parameters to achieve the optimum (maximum value of the response function – the specific capacitance).

Key words: lithium-ion battery, electrode material, iron(II)-lithium phosphate, planning of multifactorial experiment, parameters of optimization, linear polynomial members, response function.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-98-108

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) давно и широко используются для питания портативной электроники. Сфера их применения в последнее время непрерывно расширяется: в настоящее время крупногабаритные ЛИА используются в электро-транспорте и системах резервного энергообеспечения. С целью повышения характеристик ЛИА непрерывно ведётся поиск новых и совершенствование существующих электродных материалов, создание более совершенных электролитных систем, включающих стабильные растворители и различные функциональные добавки, а также исследования по оптимизации всех возможных составляющих аккумуляторов, включая связующее, сепараторы и даже токовые коллекторы [1]. Доказано, что именно катодный материал часто ограничивает работу литий-ионных батарей. Обзор последних исследований в области 4-вольтовых катодных материалов ЛИА представлен в [2]. Большое количество работ посвящено катодному материалу на основе фосфата железа лития, например [3–11]. В последние два десятилетия LiFePO_4 , несомненно, стал конкурентным кандидатом на катодный материал ЛИА нового поколения благодаря широкой распространённости и низкой стоимости исходных веществ и соответственно самого материала, низкой токсичности и отличной термической стабильности.

Однако плохая электронная проводимость, а также низкая скорость диффузии ионов лития являются двумя основными недостатками для коммерческого применения LiFePO_4 , особенно в областях, требующих высоких разрядно-зарядных скоростей. Эти проблемы пытаются решить катионным легированием, покрытием частиц LFP проводящим материалом или добавлением в активную массу соответствующих проводящих добавок, а также путём оптимизации методов и условий синтеза, позволяющих получать материалы с требуемыми свойствами.

В обзоре [9] представлены все современные технологии изготовления LFP в виде порошков и тонких плёнок. Авторы рассматривают различные варианты твердофазных методов (механохимическая активация, карботермическое восстановление, микроволновое воздействие) и методов, основанных на реакциях в растворах (гидротермальный синтез, золь-гель метод, метод соосаждения, спрей-пиролиз, микроэмульсионная сушка). В работе подробно анализируется влияние на физические и электрохимические характеристики синтезируемого материала большого количества параметров: выбранных прекурсоров Li, Fe, P и углерода; природы дисперсионной среды; режимов механохимической активации и отжига (температура, стадийность, длительность, атмосфера).

Часть работ посвящена синтезу и исследованию композитных материалов фосфата железа лития с углеродом (LiFePO_4/C) [4, 5, 7, 8, 10, 11].

В обзоре Gong с соавторами [8] подробно обсуждаются возможности использования современных углеродных материалов (углеродные нанотрубки, углеродные волокна, графен и оксид графена) для создания LiFePO_4/C композита, рассматривается влияние методик синтеза на структуру и электрохимические характеристики композита LiFePO_4/C .

В работе [4] для снижения поляризационного эффекта и, следовательно, улучшения циклируемости LFP предлагают создавать углеродные покрытия на подложках, причём обсуждается влияние природы источника углерода (использовались графен, углеродные нанотрубки, активированный углерод).

Авторы [5] синтезируют композит LiFePO_4/C путём твердофазной реакции с предварительной механохимической активацией, используя типичные прекурсоры (Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) и поливинилхлорид в качестве источника углерода (2.5 мас.% по закладке). В работе оценивалось влияние температуры отжига

(500, 550, 600, 650 и 700°C), длительность не менялась (8 ч), оптимальной оказалась температура 650°C. Содержание углерода в LiFePO_4/C менялось от 1.76 до 1.09 мас.% с увеличением температуры синтеза.

В работе [7] тем же способом синтезировали LiFePO_4/C , но использовали другие прекурсоры (LiF вместо Li_2CO_3 и углеродный гель вместо поливинилхлорида), но оптимальным считалось содержание углерода в целевом продукте 10 мас.%, и при той же оптимальной температуре отжига 650°C его длительность составляла 10 часов.

Zang с соавторами [10] также синтезировали композит LiFePO_4/C методом высокотемпературного твёрдого спекания в сочетании с методом механической активации в шаровой мельнице с использованием ацетона в качестве дисперсионной среды, но в качестве источника углерода использовал лимонную кислоту. Исследовалось влияние многих факторов на свойства полученных катодных материалов: температура и время спекания, количество лимонной кислоты, длительность активации в шаровой мельнице, природа инертного газа и скорость его пропускания через печь при отжиге. Оптимальными оказались следующие условия: длительность механической активации 10 ч, отжиг в течение 18 ч при 600°C, 10 мас.% лимонной кислоты, скоростью потока Ar 0.6 л/мин. Композитные материалы LiFePO_4/C , синтезированные в оптимальных условиях обработки, имеют первую ёмкость 146.2 мАч/г.

Очень интересны результаты, представленные в [11]. Здесь количество углерода в композите LiFePO_4/C было постоянным (2 мас.%), а варьировалось количество проводящей добавки Super-P (SP) уже в самом электродном материале (1, 3, 5, 7 и 9 мас.%), причём материал был двухслойным, общее количество SP в двух слоях составляло 10 мас.%, но соответствующим образом менялось в нижнем (ближайшем к подложке) и верхнем слоях.

Wang с соавторами [6] оценивал влияние разной степени замещения железа на марганец (допирование марганцем) на электрохимические характеристики материала. Отметим, что при том же методе синтеза (твёрдофазная реакция с предварительной механохимической активацией) и тех же прекурсорах, что и в [5] (исключая добавление в качестве источника марганца $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), здесь оптимальными считаются другие условия: отжиг в течение 20 ч при 700°C. Стоит отметить, что помимо указанных параметров в [6] варьировали и длительность механохимической активации.

Обзор даже такого небольшого количества источников показал, насколько широк набор параметров, влияющих на конечный результат. Кроме того, даже точное воспроизведение условий синтеза, предлагаемых в каком-то источнике, может не дать тех же результатов, так как будут влиять чистота прекурсоров, другое имеющееся у исследователя оборудование, например, даже объём трубчатой печи и место расположения термомпары для контроля температуры исказит эти данные.

Существенно облегчить выбор условий синтеза электродных материалов может применение методов математической статистики и планирования эксперимента [12, 13].

Планирование многофакторного эксперимента (ПФЭ) – это процедура выбора числа и условий проведения опытов, необходимых и достаточных для решения поставленной задачи с требуемой точностью. Число опытов N определяется выражением $N = 2^n$, где n – количество факторов. Планирование эксперимента позволяет разработать алгоритм одновременного изменения всех факторов, оценить степень влияния (значимость) каждого фактора и точность попадания в оптимум. Факторы, резко отличающиеся количественно, в теории ПФЭ кодируются цифрами -1 и $+1$ для нижнего и верхнего уровней соответственно. Геометрическое отображение плана

ПФЭ 2^3 в факторном пространстве представлено на рис. 1.

Функция отклика может быть выражена через кодированные факторы $y = f(x_1, \dots, x_n)$, она должна быть непрерывной, поверхность отклика – гладкой и должен существовать единственный экстремум. Этими свойствами обладают степенные функции в виде полинома:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n + b_{12}x_1x_2 + \dots + b_{nn-1!}x_{n-1!}x_n + b_{11}x_1^2 + \dots + b_{nn}x_n^2 + \dots \quad (1)$$

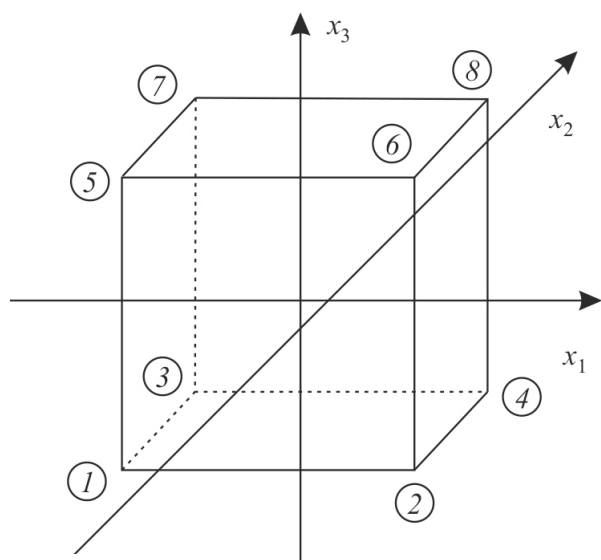


Рис. 1. Геометрическое отображение плана ПФЭ 2^3 в факторном пространстве

Fig. 1. Plan FPE 2^3 in the factor space

На крутых склонах поверхности отклика вдали от экстремума, т. е. в области восхождения по градиенту, можно ограничиться линейными и смешанными членами полинома:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i + \sum_{\substack{i=1, \dots, n-1 \\ j=i, \dots, n}} b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{\substack{i=1, \dots, n-2 \\ j=1, \dots, n-1 \\ k=j, \dots, n}} b_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k. \quad (2)$$

Абсолютная величина линейного коэффициента характеризует меру влияния соответствующего фактора на величину отклика, знак коэффициента указывает на направление изменения фактора при движении к оптимуму. Вдали от точки экстремума, когда движение происходит по градиенту, основным является направление изменения фактора.

Табл. 1 представляет собой матрицу плана 3-факторного эксперимента.

Полином, ограниченный линейными и смешанными членами, имеет вид

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3. \quad (3)$$

Таблица 1 / Table 1

Матрица плана эксперимента/Matrix of the experiment plan

i	0	1	2	3	4	5	6	7	
j	x	x_1	x_2	x_3	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$	Y
1	1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	y_1
2	1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	y_2
3	1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y_3
4	1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	y_4
5	1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	y_5
6	1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	y_6
7	1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	y_7
8	1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	y_8
$\sum_{j=1}^N x_{ij}$	8	0	0	0	0	0	0	0	

Для расчёта любого коэффициента данного полинома необходимо перемножить столбец функции отклика и столбец матрицы, соответствующий данному фактору или сочетанию факторов, а полученную сумму разделить на число опытов (в 3-факторном эксперименте $N = 8$):

$$b_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij}y_j}{N}. \quad (4)$$

Значимость любого коэффициента можно проверить по критерию Стьюдента. Коэффициент считается значимым, если значение расчётного критерия оказывается больше, чем значение табличного критерия, определённого для соответствующей доверительной вероятности и степени свободы $t_i^{\text{расч}} > t_i^{\text{табл}}$, где m – число параллель-

ных опытов. После проверки незначимые коэффициенты отбрасывают. Величина расчётного критерия Стьюдента определяется по формуле $t_i^{\text{расч}} = \frac{|b_i|}{\sigma(b_i)}$, где $\sigma(b_i)$ – погрешность определения коэффициента. В ПФЭ все коэффициенты определяются с одинаковой точностью. В зависимости от условий проведения эксперимента величина $\sigma(b_i)$ определяется двумя способами.

1-й способ

Для каждой комбинации значений параметров оптимизации проводят m параллельных опытов, определяют дисперсии функции отклика $S_i^2(y) = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2$ (получим 8 дисперсий), дисперсию воспроиз-

водимости результатов $S_{\text{воспр}}^2(y) = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2(y)}{N}$, дисперсию воспроизводимости среднего результата $S_{\text{воспр}}^2(\bar{y}) = \frac{S_{\text{воспр}}^2(y)}{m}$ и погрешность определения коэффициента $\sigma(b_i) = \sqrt{\frac{S_{\text{воспр}}^2(\bar{y})}{N}}$.

2-й способ

Для каждой комбинации значений параметров оптимизации проводят по одному опыту. Затем для значений всех факторов на основном уровне проводят m параллельных опытов, определяют дисперсию функции отклика и погрешность определения ко-

эффициента $\sigma(b_i) = \sqrt{\frac{S^2(y)}{N}}$.

Проверка адекватности полученной модели проводится по критерию Фишера:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{воспр}}^2(\bar{y})} = \sqrt{F^{\text{крит}}}, \quad \text{где} \quad \begin{matrix} f_1 = f_{\text{ад}} \\ f_2 = f_{\text{воспр}} = N(m-1) \end{matrix}$$

$S_{\text{ад}}^2 = \frac{1}{N-l} \sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$ – дисперсия адекватности. Модель считается адекватной, если $F_{\text{расч}} < F^{\text{крит}}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение материалов на основе LiFePO_4

Образцы LiFePO_4/C были получены методом высокотемпературного карботермического восстановления в предварительно механически активированной системе [14–16] исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении: Li_2CO_3 (хч, «Завод редких металлов», Новосибирск, Россия), Fe_2O_3 (чда, «Реахим», Москва, Россия), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (чда, «Реахим», Москва, Россия) – и смешанных с моногидратом лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (хч, ООО «Цитробел», Белгород, Россия). Взвешивание прекурсоров осуществлялось на весах GF-600 (A&D Company Limited, Япония). Смесь подвергалась механической активации в стальных барабанах стальными мелющими телами (шариками диаметром 6 мм) в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 (Новиц, Новосибирск, Россия) в течение 20 мин при скорости вращения водила 560 об./мин при комнатной температуре с применением ацетона в качестве дисперсионной среды. Последующая термообра-

ботка осуществлялась в трубчатой печи в атмосфере аргона при заданной температуре и заданной длительности; нагрев до основной температуры осуществлялся со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, охлаждение естественное.

Полагалось, что соотношение между элементами Li, Fe, P в продукте определяется в соответствии с закладкой. Содержание углерода в материалах LiFePO_4/C определялось как отношение массы остатка, не растворённого в кипящей концентрированной соляной кислоте, к исходной массе пробы анализируемого материала.

Электрохимические измерения

Электрохимическое поведение материалов рассматривалось с применением циклической хронопотенциометрии (гальваностатического циклирования) посредством устройств заряда-разряда УЗР 0.05–5 и УЗР 0.03–10 (НТЦ Бустер, Санкт-Петербург, Россия). Измерения для рабочих электродов на основе анализируемых материалов проводились в трёхэлектродных ячейках с литиевыми вспомогательным электродом и электродом сравнения, 0.67 М раствором LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксизтана (ДМЭ) с объёмным соотношением растворителей 7 : 3 в качестве электролита. Температура во время измерений поддерживалась с помощью суховоздушного термостата ТС-1/80 СПУ (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) и составляла $30.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Заготовки рабочих электродов представляли собой композит исследуемого материала, ацетиленовой сажи и поливинилиденфторида (ПВДФ) в массовом соотношении 80 : 10 : 10 соответственно, гомогенизированный в N-метилпирролидоне (чда, «Невареактив», Санкт-Петербург, Россия) и нанесённый на алюминиевую подложку, затем высушенный при 120°C в течение 12 ч и подвергнутый прессованию ($2.5 \text{ т} \cdot \text{см}^{-2}$). Плотность нанесения активного вещества составляла $2.0\text{--}3.0 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$. Определение масс при изготовлении электродов осуществлялось с использованием аналити-

ческих весов HTR-80CE («ViBRA», Япония) с погрешностью $\pm 0.1 \text{ мг}$.

Гальваностатическое зарядно-разрядное циклирование осуществлялось в диапазоне потенциалов от 26 до $4.30 \text{ В vs. Li}^+|\text{Li}$, разными нормированными токами, на первом цикле ток составлял 0.1 C, при этом 1 C соответствует 170 мА на 1 г исследуемого материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметрами оптимизации условий твердофазного синтеза LiFePO_4/C являлись содержание углерода в образцах (x_1), температура (x_2) и длительность синтеза (x_3), функцией отклика – начальная разрядная удельная ёмкость электрода (y). Количество факторов равно 3. Области факторного пространства (интервалы варьирования факторов) составляют: x_1 10–15 мас.%; x_2 $775\text{--}800^{\circ}\text{C}$; x_3 3–4 ч. Необходимое количество опытов, рассчитанное по формуле $N = 2^n$, равно 8. Матрица плана эксперимента в натуральном и кодированном виде и полученные значения начальной удельной разрядной ёмкости для всех синтезированных образцов представлены в табл. 2. Номер опыта совпадает с номером образца.

Качественно зарядно-разрядные кривые для всех восьми образцов совпадают.

На рис. 2 представлены зарядно-разрядные кривые образца № 6. Это гладкие кривые с продолжительным плато, потенциал которого закономерно изменяется при увеличении плотности тока. Влияние условий синтеза на циклируемость электродов представлено на рис. 3, а–г и в табл. 3.

Анализ данных позволил сделать определённые выводы только о режиме синтеза: более высокие результаты по ёмкости демонстрировали образцы, синтезированные при 775°C и 4-часовой длительности. Влияние содержания углерода в материале не было столь однозначным: при токах разряда $\leq 1 \text{ C}$ (рис. 3, а) разница в количестве углерода практически не проявлялась, а при $i = 5 \text{ C}$ разрядная ёмкость образца

Таблица 2 / Table 2

Матрица плана эксперимента для LiFePO₄/C образцов/Matrix of experiment plan for LiFePO₄/C samples

№ опыта № образца	Содержание углерода ω , мас.%	Режим термообработки		x	x_1	x_2	x_3	Начальная удельная разрядная ёмкость LiFePO ₄ /C ($i = 0.1C$) Q , мА·ч/г
		Температура t , °C	Длительность τ , ч					
1	10	775	3	1	-1	-1	-1	137
2	15	775	3	1	+1	-1	-1	130
3	10	800	3	1	-1	+1	-1	131
4	15	800	3	1	+1	+1	-1	131
5	10	775	4	1	-1	-1	+1	140
6	15	775	4	1	+1	-1	+1	129
7	10	800	4	1	-1	+1	+1	137
8	15	800	4	1	+1	+1	+1	127

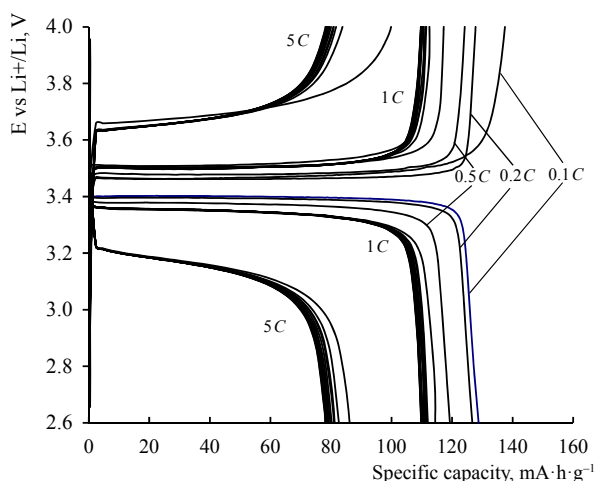


Рис. 2. Результаты гальваностатического циклирования LiFePO₄/C-электрода в 0.67 М LiClO₄ в смеси ПК + ДМЭ (образец № 6): кривые заряда и разряда. Режимы: плотности тока от 0.1 до 5 С, диапазон потенциалов от 2.6 до 4.0 В отн. Li⁺/Li электрода, температура 30°C

Fig. 2. The results of the galvanostatic cycling of the LiFePO₄/C electrode in 0.67M LiClO₄, PC + DME (sample no. 6): charge and discharge curves. Modes: the specific current from 0.1 to 5 C, the potential range from 2.6 V to 4.0 V vs. Li⁺/Li electrode, temperature 30°C

с 15 мас.% углерода в 1.5 раза превышала разрядную ёмкость образца с 10 мас.% углерода. Для оптимизации условий синтеза был использован метод планирования пол-

ного факторного эксперимента, в качестве функции отклика были приняты значения начальной удельной разрядной ёмкости (см. табл. 2).

Таблица 3 / Table 3

Зависимости удельной разрядной ёмкости электродов на основе LiFePO₄/C (образцы № 1 – № 8) от плотности тока разряда

Dependences of the specific discharge capacitance of electrodes based on LiFePO₄/C (samples nos. 1–8) on the discharge current density

i , ед. C	Удельная разрядная ёмкость электродов на основе LiFePO ₄ /C Q , мА·ч/г							
	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0.1	137	130	131	131	140	129	137	127
0.2	133	126	108	120	134	127	—	—
0.5	120	117	100	113	125	119	—	—
1	106	105	74	99	114	111	—	—
5	61	61	—	44	57	86	—	—

Применение ПФЭ позволило получить полином, ограниченный линейными членами:

$$y = 132.75 - 3.50 \cdot x_1 - 1.25 \cdot x_2 + 0.5 \cdot x_3,$$

$$Q_{\text{LiFePO}_4}^{0.1C} = 132.75 - 3.50 \cdot \omega - 1.25 \cdot t + 0.5 \cdot \tau,$$

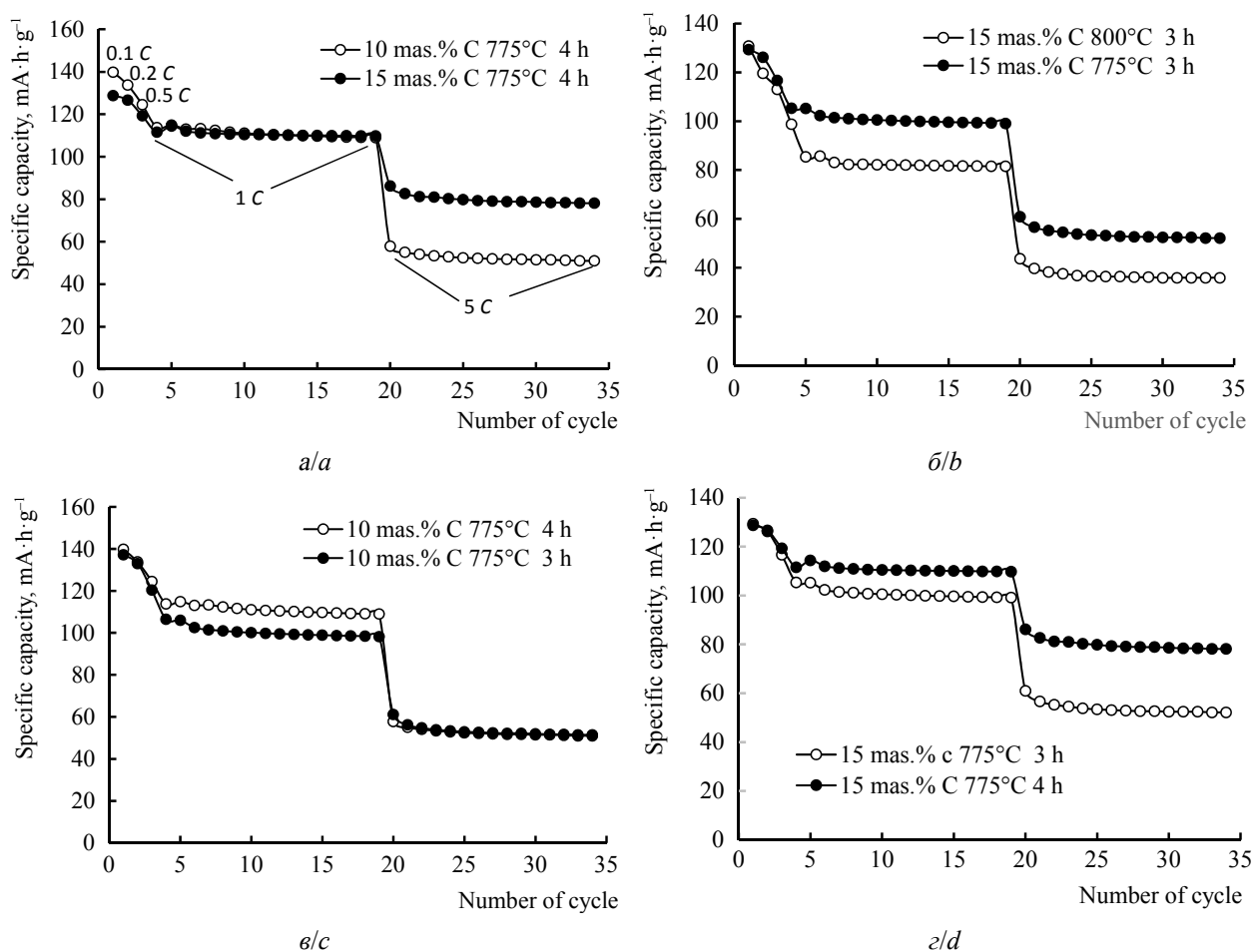


Рис. 3. Влияние условий синтеза на циклируемость электродов на основе LiFePO_4/C : содержание углерода (a); температура синтеза (b); длительность синтеза (c, d). Режимы: плотности тока от 0.1 до 5 C, диапазон потенциалов от 2.6 до 4.0 В отн. Li^+/Li электрода, температура 30°C

Fig. 3. Influence of synthesis conditions on cyclization of electrodes based on LiFePO_4/C : carbon content (a); synthesis temperature (b); duration of synthesis (c, d). Modes: current densities from 0.1 to 5 C, potential range from 2.6 to 4.0 V vs. Li^+/Li electrode, temperature 30°C

где $Q_{\text{LiFePO}_4}^{0.1C}$ – начальная разрядная ёмкость в расчёте на LiFePO_4/C , мА·ч/г, ω – целевое содержание углерода в образце, мас.%; t – температура термообработки, °C; τ – длительность термообработки, ч. Коэффициенты полинома рассчитывались по формуле (4).

Из уравнения следует, что удельная ёмкость должна увеличиваться при уменьшении количества углерода, уменьшении температуры и увеличении длительности термообработки при синтезе LiFePO_4/C , причём значимость параметров оптимизации уменьшается в ряду $\omega > t > \tau$. Самое вы-

сокое значение начальной удельной разрядной ёмкости демонстрировал образец № 5 (10 мас.% C, 775°C, 4 ч). Новые значения параметров оптимизации, изменённые относительно первоначальных в направлении, согласующимся со знаками коэффициентов полинома, составляют 4 мас.% C, 750°C, 5 ч.

Результаты электрохимического тестирования электрода на основе LiFePO_4/C , синтезированного при указанных выше условиях, представлены на рис. 4.

Образец № 9 обладает самыми высокими электрохимическими характеристиками из всех изученных. Сравнение результатов

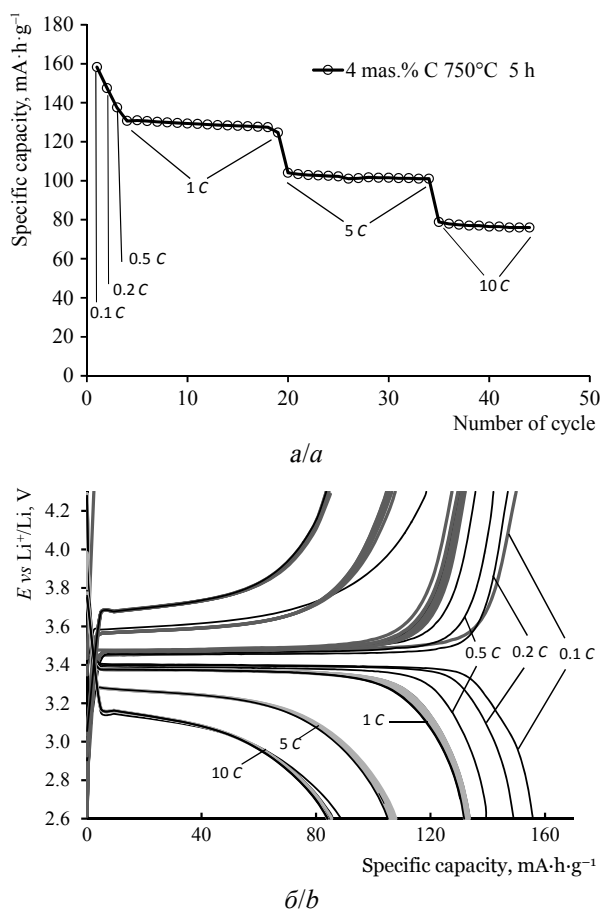


Рис. 4. Результаты гальваностатического циклирования LiFePO_4/C -электрода в 0.67 M LiClO_4 в смеси ПК + ДМЭ (образец № 9): изменение катодной ёмкости от цикла к циклу (а), кривые заряда и разряда (б). Режимы: плотности тока от 0.1 до 10 C, диапазон потенциалов от 2.6 до 4.3 В отн. Li^+/Li электрода, температура 30°C

Fig. 4. The results of the galvanostatic cyclining of the LiFePO_4/C electrode in 0.67M LiClO_4 , PC + DME (sample no. 9): changing of the cathode capacity from cycle to cycle (a), charge and discharge curves (b). Modes: the specific current from 0.1 to 10 C, the potential range from 2.6 V to 4.3 V vs. Li^+/Li electrode, temperature 30°C

тестирования образцов № 9 и № 5 представлено в табл. 4. Удельная разрядная ёмкость образца № 9 при всех скоростях разряда выше: при $i = 0.1, 0.2, 0.5 \text{ C}$ – на 10%, при $i = 1 \text{ C}$ – на 15%, а при $i = 5 \text{ C}$ – на 90%; кроме того, данный электрод стабильно цик-

лируется при повышенной скорости разряда 10 C.

Таблица 4 / Table 4

Зависимости удельной разрядной ёмкости электродов на основе LiFePO_4/C (образцы № 5, 9) от плотности тока разряда

Dependences of the specific discharge capacitance of electrodes based on LiFePO_4/C (samples nos. 5, 9) on the discharge current density

№ образца	Удельная разрядная ёмкость электродов на основе LiFePO_4/C Q , $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$					
	i , ед. C					
	0.1	0.2	0.5	1	5	10
5	140	134	125	114	57	–
9	156	149	139	132	108	89

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследовалась возможность использования метода планирования многофакторного эксперимента для оптимизации условий твердофазного синтеза катодного материала LiFePO_4/C . Параметрами оптимизации являлись содержание углерода в образцах, температура и длительность синтеза, функцией отклика – величина начальной разрядной ёмкости электрода. Был получен полином, ограниченный линейными членами. Метод планирования многофакторного эксперимента позволил существенно облегчить выбор условий синтеза электродного материала, дав направление изменения значимых параметров для достижения оптимума (максимального значения функции отклика – удельной ёмкости). Дальнейшие эксперименты показали, что максимальную ёмкость демонстрировали электроды, синтезированные при значениях параметров, изменённых относительно первоначальных в направлении, согласующемся со знаками коэффициентов уравнения регрессии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00023).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-03-00023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu M., Pang X., Zhou Z. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 237. P. 229–242.
2. Xu X., Lee S., Jeong S., Kim Y., Cho J. Recent progress on nanostructured 4 V cathode materials for Li-ion batteries for mobile electronics // *Materials Today*. 2013. Vol. 16. P. 487–495.
3. Zaghib K., Guerfi A., Hovington P., Vijn A., Trudeau M., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 232. P. 357–369.
4. Liu T., Cao F., Ren L., Li X., Sun S., Sun X., Zang Z., Niu Q., Wu J. A theoretical study of different carbon coatings effect on the depolarization effect and electrochemical performance of LiFePO₄ cathode // *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 807. P. 52–58.
5. Liu W. L., Tu J. P., Qiao Y. Q., Zhou J. P., Shi S. J., Wang X. L., Gu C. D. Optimized performances of core-shell structured LiFePO₄/C nanocomposite // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 7728–7735.
6. Wang Y., Zhang D., Yu X., Cai R., Shao Z., Liao X.-Z., Ma Z.-F. Mechanoactivation-assisted synthesis and electrochemical characterization of manganese lightly doped LiFePO₄ // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 492. P. 675–680.
7. Dong Y. Z., Zhao Y. M., Chen Y. H., He Z. F., Kuang Q. Optimized carbon-coated LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 115. P. 245–250.
8. Gong C., Xue Z., Wen S., Ye Y., Xie X. Advanced carbon materials/olivine LiFePO₄ composites cathode for lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 318. P. 93–112.
9. Toprakci O., Toprakci H. A. K., Ji L., Zhang X. Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Powders for Lithium-Ion Batteries // *Powder and Particle Journal*. 2010. № 28. P. 50–73.
10. Zhang D.-Y., Yuan Q.-H., Zhang P.-X., Huang X.-Q., Xu Q.-M., Ren X.-Z., Liu J.-H. Study on the optimum processing conditions of citric acid coated LiFePO₄/C composite materials // *J. Functional Materials*. 2009. Vol. 40. P. 763–766.
11. Liu T., Li X., Sun S., Sun X., Cao F., Ohsaka T., Wu J. Analysis of the relationship between vertical impurity distribution of conductive additive and electrochemical behaviors in lithium ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2018. Vol. 269. P. 422–428.
12. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. шк., 1985. 319 с.
13. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 280 с.
14. Грдина Н. А., Романова В. О., Чуриков М. А., Чуриков А. В., Иванничева И. А., Запис К. В., Волынский В. В., Ключев В. В. Исследование катодного материала LiMn_yFe_{1-y}PO₄ для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохим. энергетика*. 2013. Т. 13, № 4. С. 181–186.
15. Kosova N. V., Devyatkina E. T., Petrov S. A. Fast and Low Cost Synthesis of LiFePO₄ Using Fe³⁺ Precursor // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157, № 11. P. A1247–A1252.
16. Jugović D., Uskoković D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 190, № 2. P. 538–544.

REFERENCES

1. Hu M., Pang X., Zhou Z. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 237, pp. 229–242.
2. Xu X., Lee S., Jeong S., Kim Y., Cho J. Recent progress on nanostructured 4 V cathode materials for Li-ion batteries for mobile electronics. *Materials Today*, 2013, vol. 16, pp. 487–495.
3. Zaghib K., Guerfi A., Hovington P., Vijn A., Trudeau M., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends. *J. Power Sources*, 2013, vol. 232, pp. 357–369.
4. Liu T., Cao F., Ren L., Li X., Sun S., Sun X., Zang Z., Niu Q., Wu J. A theoretical study of different carbon coatings effect on the depolarization effect and electrochemical performance of LiFePO₄ cathode. *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 807, pp. 52–58.
5. Liu W. L., Tu J. P., Qiao Y. Q., Zhou J. P., Shi S. J., Wang X. L., Gu C. D. Optimized performances of core-shell structured LiFePO₄/C nanocomposite. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 7728–7735.
6. Wang Y., Zhang D., Yu X., Cai R., Shao Z., Liao X.-Z., Ma Z.-F. Mechanoactivation-assisted synthesis and electrochemical characterization of manganese lightly doped LiFePO₄. *J. Alloys Compd.*, 2010, vol. 492, pp. 675–680.
7. Dong Y. Z., Zhao Y. M., Chen Y. H., He Z. F., Kuang Q. Optimized carbon-coated LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 115, pp. 245–250.
8. Gong C., Xue Z., Wen S., Ye Y., Xie X. Advanced carbon materials/olivine LiFePO₄ composites cathode for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2016, vol. 318, pp. 93–112.

9. Toprakci O., Toprakci H. A. K., Ji L., Zhang X. Fabrication and Electrochemical Characteristics of Li-FePO₄ Powders for Lithium-Ion Batteries. *Powder and Particle Journal*, 2010, no. 28, pp. 50–73.
10. Zhang D.-Y., Yuan Q.-H., Zhang P.-X., Huang X.-Q., Xu Q.-M., Ren X.-Z., Liu J.-H. Study on the optimum processing conditions of citric acid coated LiFePO₄/C composite materials. *J. Functional Materials*, 2009, vol. 40, pp. 763–766.
11. Liu T., Li X., Sun S., Sun X., Cao F., Oh-saka T., Wu J. Analysis of the relationship between vertical impurity distribution of conductive additive and electrochemical behaviors in lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 269, pp. 422–428.
12. Ahnazarova S. L., Kafarov V. V. *Optimizatsiya ehksperimenta v himii i himicheskoy tekhnologii* [Optimizing of the experiment in chemistry and chemical technology]. Moscow, Vyssh. Shkola, 1985. 319 p. (in Russian).
13. Adler Yu. P., Markova E. V., Granovskij Yu. V. *Planirovanie ehksperimenta pri poiske optimal'nyh uslovij* [Planning of the experiment at searching for the optimal conditions]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 280 p. (in Russian).
14. Gridina N. A., Romanova V. O., Churikov M. A., Churikov A. V., Ivanishcheva I. A., Zapis K. V., Volynskiy V. V., Klyuyev V. V. *Issledovaniye katodnogo materiala LiMn_yFe_{1-y}PO₄ dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov* [Investigation of cathode material LiMn_yFe_{1-y}PO₄ for lithium-ionbatteries]. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [Electrochemical Energetics], 2013, vol. 13, no. 4, pp. 181–186. (in Russian).
15. Kosova N. V., Devyatkina E. T., Petrov S. A. Fast and Low Cost Synthesis of LiFePO₄ Using Fe³⁺ Precursor. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, no. 11, pp. A1247–A1252.
16. Jugović D., Uskoković D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders. *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, no. 2, pp. 538–544.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гамаюнова Ирина Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Института химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: gamay-irina@yandex.ru

Ушаков Арсений Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Института химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: arsenivushakov@ya.ru

Библиографическое описание статьи

Гамаюнова И. М., Ушаков А. В. Оптимизация условий твердофазного синтеза электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов с использованием планирования многофакторного эксперимента // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 2. С. 98–108. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-98-108

For citation

Gamayunova I. M., Ushakov A. V. Optimizing of Conditions for the Solid-State Synthesis of Lithium-Ion Battery Electrode Materials Using the Multifactorial Experiment Planning. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 98–108. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-98-108