

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 86–95

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 86–95

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-86-95>

Научная статья
УДК 544.6.018.2

КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ И АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

А. В. Десятов¹, А. В. Асеев², М. Ю. Чайка², В. В. Емец³, В. В. Беседин², А. Ю. Крюков^{1✉},
А. Н. Морозов¹, Е. В. Булавина², А. В. Денисенко², Н. А. Шибанов²

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

²ООО «Глобал СО»

Россия, 141407, г. Химки, Московская обл., Нагорное шоссе, д. 2

³Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук
Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Десятов Андрей Викторович, доктор технических наук, профессор кафедры промышленной экологии,
<https://orcid.org/0000-0002-4570-7427>, avdesyatov@mail.ru

Асеев Антон Владимирович, заместитель генерального директора по организационным вопросам,
<https://orcid.org/0000-0002-3377-5182>, global.aav@gmail.com,

Чайка Михаил Юрьевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник,
<https://orcid.org/0000-0001-9335-2133>, muchaika@mail.ru

Емец Виктор Владимирович, доктор химических наук, главный научный сотрудник,
<https://orcid.org/0000-0003-2746-449X>, Victoremets@mail.ru

Беседин Владимир Викторович, инженер-технолог,
<https://orcid.org/0000-0001-8008-765X>, vl.besed@gmail.com

Крюков Александр Юрьевич[✉], кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии,
<https://orcid.org/0000-0001-7292-0373>, akryukov@muctr.ru

Морозов Александр Николаевич, кандидат химических наук, главный специалист центра коллективного пользования, <https://orcid.org/0000-0003-0326-7088>, imoro3ob@gmail.com

Булавина Екатерина Владимировна, научный сотрудник,
<https://orcid.org/0000-0002-7241-9404>, katebulavina@gmail.com

Денисенко Андрей Викторович, младший научный сотрудник,
<https://orcid.org/0000-0003-1162-7493>, andreydenisenko92@gmail.com

Шибанов Николай Александрович, инженер 2-й категории, <https://orcid.org/0000-0003-1759-4549>,
nat-strange@yandex.ru

Аннотация. Проведено исследование структуры и удельных электрохимических характеристик смесового катодного материала на основе молотого $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) и высокопористого активированного угля УЭС-8В. Смесовой материал, содержащий 35 мас. % NMC111 и 65 мас. % УЭС-8В (в расчете на массу активных материалов), обладает удельной ёмкостью на ~70% выше по сравнению с катодным материалом на основе чистого угля УЭС-8В. Показано, что при циклировании литий-ионного суперконденсатора с катодом на основе указанного смесового материала при высоких плотностях тока не происходит значительных изменений электрохимических характеристик материала. Продемонстрировано, что такой тип катодного материала обладает двумя преимуществами: при низких плотностях тока он проявляет зарядно-разрядные свойства катодного материала литий-ионного аккумулятора с высокой удельной энергией, а при высоких плотностях тока – функционирует как материал суперконденсатора с высокой удельной мощностью.

Ключевые слова: активированный уголь УЭС-8В, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111), гибридный катодный материал, литий-ионный суперконденсатор, удельная емкость, удельная энергия

Для цитирования: Десятков А. В., Асеев А. В., Чайка М. Ю., Емец В. В., Беседин В. В., Крюков А. Ю., Морозов А. Н., Булавина Е. В., Денисенко А. В., Шибанов Н. А. Катодный материал на основе $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ и активированного угля для гибридных накопителей энергии // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 86–95. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-86-95>

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

Article

Cathode material based on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and activated carbon for hybrid energy storage

A. V. Desyatov¹, A. V. Aseev², M. Yu. Chaika², V. V. Emets³, V. V. Besedin¹, A. Yu. Kryukov¹✉,
A. N. Morozov¹, E. V. Bulavina², A. V. Denisenko², N. A. Shibanov²

¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9 Miusskaya sq., Moscow 125047, Russia

²ООО “Global SO”

2 Nagornoe sh., Himki Moscow Region 141407, Russia

³Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences
31 bld. 4, Leninsky prospect, Moscow 119071, Russia

Andrey V. Desyatov, <https://orcid.org/0000-0002-4570-7427>, avdesyatov@mail.ru

Anton V. Aseev, <https://orcid.org/0000-0002-3377-5182>, global.aav@gmail.com

Mikhail Yu. Chaika, <https://orcid.org/0000-0001-9335-2133>, mychaika@mail.ru

Victor V. Emets, <https://orcid.org/0000-0003-2746-449X>, Victoremets@mail.ru

Vladimir V. Besedin, <https://orcid.org/0000-0001-8008-765X>, vl.besed@gmail.com

Alexandr Yu. Kryukov✉, <https://orcid.org/0000-0001-7292-0373>, akryukov@muctr.ru

Alexandr N. Morozov, <https://orcid.org/0000-0003-0326-7088>, imopo3ob@gmail.com

Ekaterina V. Bulavina, <https://orcid.org/0000-0002-7241-9404>, katebulavina@gmail.com

Andrey V. Denisenko, <https://orcid.org/0000-0003-1162-7493>, andreydenisenko92@gmail.com

Nikolay A. Shibanov, <https://orcid.org/0000-0003-1759-4549>, nat-strange@yandex.ru

Abstract. The structure and specific electrochemical characteristics of a mixed cathode material based on ground $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) and highly porous activated carbon YEC-8B were studied. The mixed material containing 35 wt. % NMC111 and 65 wt. % YEC-8B (based on the mass of active materials), has a specific capacity ~70% higher in comparison with the cathode material based on pure coal YEC-8B. It was shown that while cycling a lithium-ion supercapacitor with a cathode based on this mixed material at high current densities, no significant changes took place in the electrochemical characteristics of the material. It was demonstrated that this type of cathode material has two advantages: at low current densities it displays the charge-discharge properties of the cathode material of a lithium-ion battery with high specific energy, and at high current densities, it functions as a material of a supercapacitor with high specific power.

Keywords: activated carbon YEC-8B, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111), hybrid cathode material, lithium ion supercapacitor, specific capacity, specific energy

For citation: Desyatov A. V., Aseev A. V., Chaika M. Yu., Emets V. V., Besedin V. V., Kryukov A. Yu., Morozov A. N., Bulavina E. V., Denisenko A. V., Shibanov N. A. Cathode material based on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and activated carbon for hybrid energy storage. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 86–95 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-86-95>

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

ВВЕДЕНИЕ

Низкая удельная мощность (< 1000 Вт/кг), малый срок службы (< 4000 циклов заряд-разряд) литий-ионных аккумуля-

торов (ЛИА) и недостаточная удельная энергия суперконденсаторов (СК, 5–10 Вт·ч/кг) ограничивают возможности их дальнейшего развития в электроэнергетике и смежных с ней областях. По этой причине ведётся

непрерывная разработка новых электрохимических накопителей энергии (ЭНЭ), которые могли бы сочетать в себе преимущества ЛИА и СК.

Одним из предлагаемых типов накопителей, способных преодолеть недостатки ЛИА и СК, являются литий-ионные суперконденсаторы (ЛИСК) [1]. ЛИСК интересны тем, что обладают повышенной удельной мощностью и большим количеством заряд-разрядных циклов по сравнению с ЛИА, а также более высокой удельной энергией по сравнению с СК. Типичный ЛИА состоит из катода, содержащего химически связанный литий (сложные оксиды или фосфаты *d*-металлов и лития), сепаратора, электролита и анода (графит, Si/C, оксиды металлов) [2]. В процессе заряда или разряда ионы Li⁺ перемещаются между положительным и отрицательным электродами, что сопровождается внедрением и экстракцией лития в кристаллическую решетку активного материала электродов. СК в зависимости от механизма накопления заряда можно разделить на псевдоконденсаторы (ПК) и двойнослойные электрохимические конденсаторы (ДСК) [3]. Энергия в ПК накапливается за счёт быстрых окислительно-восстановительных реакций на поверхности электродных материалов, таких как оксиды, сульфиды металлов и проводящие полимеры. В ДСК энергия накапливается за счёт заряжения двойного электрического слоя, образующегося при быстрой электростатической адсорбции-десорбции ионов на поверхности пористых углеродных материа-

лов с высокой удельной площадью поверхности (активированный уголь, графен, углеродные нанотрубки). ЛИСК является накопителем энергии, в котором сочетается положительный электрод ДСК и отрицательный электрод ЛИА [4–7]. Благодаря данной конфигурации недостатки СК и ЛИА нивелируются (табл. 1). ЛИСК обычно делят на условные виды по типу используемых электродных материалов: полностью углеродные, неуглеродные и гибридные [8].

Гибридные ЛИСК могут быть созданы по внутренней последовательной или параллельной схеме [9]. Гибридные накопители с внутренней последовательной схемой также называются несимметричными гибридными литий-ионными конденсаторами (ГЛИСК) [7, 10].

Для изготовления смесевых катодов ГЛИСК с целью повышения емкости используются различные сложные соединения лития, такие как LiCoO₂ [11], LiMn₂O₄ [12] и проч. в смеси с различными высокопористыми активированными углями. В литературе до текущего времени не было исследований, посвящённых использованию материала со слоистой структурой LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ в составе смесевого катода ГЛИСК. В качестве активного вещества анода при этом могут использоваться Li₄Ti₅O₁₂, графит или гиперплотный углерод. Среди них наиболее привлекательным представляется графит благодаря своему низкому отрицательному потенциалу внедрения-экстракции лития и высокой удельной ёмкости [10]. В настоящий момент до-

Таблица 1 / Table 1

Некоторые параметры ЛИА, СК и ЛИСК [1]

Some parameters of Li-ion batteries, supercapacitors and Li-ion supercapacitors [1]

Источник тока	Параметры			
	Срок службы, циклы	Рабочее напряжение, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, Вт/кг
ЛИА	< 4000	4.2 ÷ 4.35	150 ÷ 200	< 1000
ЛИСК	> 10000	3.8 ÷ 4.0	~100	1000 ÷ 4000
ДСК	> 100000	2.5 ÷ 2.7	5 ÷ 10	> 10000

ступно относительно небольшое количество исследований, посвящённых ГЛИСК с внутренней параллельной схемой [7, 11–19].

В данном исследовании были изготовлены смесевые катодные материалы на основе молотого $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) и высокопористого активированного угля УЕС-8В (АУ). Структура электродов была охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Были проведены исследования электрохимических свойств данного материала в составе положительного электрода гибридного элемента ГЛИСК с анодом на основе графита. Были получены значения рабочих характеристик данного ГЛИСК: обратимой разрядной ёмкости, удельной энергии и циклической стабильности. Проведено сравнение характеристик ГЛИСК и ЛИСК производства ООО «Глобал СО».

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изготовление электродной массы для катодов ЛИСК и ГЛИСК

Электродная масса катода ЛИСК включала 88.4 мас. % активированного угля (АУ) «УЕС-8В» (ООО «Станко-Интер», Россия), 5.5 мас. % политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве связующего и 6.1 мас. % сажи ТОВ-S-16 «Super P» (ООО «Станко-Интер», Россия) в качестве электропроводящей добавки. Для приготовления углеродной массы сажу ТОВ-S-16 «Super P» диспергировали в изопропиловом спирте (ИПС, ХЧ, ЗАО «ЭКОС-1», Россия) до получения однородной массы при помощи верхнеприводной мешалки при скорости вращения 800 об./мин. Затем к полученной суспензии добавляли соответствующее количество АУ «УЕС-8В», после чего подвергли диспергированию в вакуумном смесителе на скорости 1200 об./мин в течение 3 часов. Далее в полученную суспензию вводили ПТФЭ (массовая доля сухого вещества 57.5%, АО «ГалоПолимер», Россия) и смешивали в вакуумном смесителе на скорости 550 об./мин в течение 3 часов.

Электродная масса катода ГЛИСК дополнительно включала 35 мас. % NMC111 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, Xiamen TOB New Energy Technology CO., LTD, Китай) в расчёте на массу активных материалов (смеси NMC и УЕС-8В). Порошок $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ смешивали с ИПС в соотношении 1 : 1 по массе в агатовой чаше вместимостью 125 см³ и размалывали с агатовыми шарами на скорости 400 об./мин в планетарной шаровой мельнице Retsch PM200 в течение 10 часов. Полученную смесь сушили на воздухе в течение ночи при 70°C. Затем соответствующее количество порошка NMC111 смешивали с углеродной массой положительного электрода ЛИСК при помощи лабораторной ножевой мельницы. Изготовление электродной ленты осуществляли на ракельной установке.

Изготовление катодов

Катоды были изготовлены путём напрессовывания электродной ленты на основе АУ (для ЛИСК) и на основе NMC/АУ (для ГЛИСК) на алюминиевую сетку толщиной 20 мкм (Dexmet Corp., Великобритания), покрытую слоем электропроводящего адгезива, состоящего из сажи и ПВХ в соотношении 2 : 3 по массе.

Толщина активного слоя (без учёта токоподвода) полученных катодов ЛИСК составила 210 мкм (12.5 мг/см²), катодов ГЛИСК – 280 мкм (22.5 мг/см²). Готовые катоды сушили в вакуумном шкафу при 120°C в течение 24 ч.

Изготовление анодов и вспомогательных электродов

Для изготовления анодов использовали смесь 92% графита Т-S360 (ООО «Станко-Интер», Россия), 2% сажи и 6% ПВДФ (ООО «Станко-Интер», Россия) в N-метилпирролидоне (хч, «Компонент-Реактив», Россия). Указанную смесь наносили при помощи ракеля на обе стороны медной сетки толщиной 30 мкм (Dexmet Corp., Великобритания), с обеих сторон покры-

той слоем электропроводящего адгезива, состоящего из сажи и ПВХ в соотношении 2 : 3 по массе. Толщина активного слоя (без учёта токоподвода) анода ЛИСК составила 44 мкм (7 мг/см²), ГЛИСК – 140 мкм (22 мг/см²). Готовые аноды сушили в вакуумном шкафу при 120°C в течение 24 ч.

Вспомогательные литиевые электроды были изготовлены путём напрессовки литиевой фольги (толщина 60 мкм, ООО «Станко-Интер», Россия) на токоподвод из медной фольги толщиной 17 мкм.

Формированиеборок

Размер активной области катодов составил 98 x 98 мм, размер анодов – 100 x 100 мм. В качестве электролита использовали раствор LiPF₆ с концентрацией 1.2 моль/л в смеси 50% этиленкарбоната и 50% диметилкарбоната (ООО «Станко-Интер», Россия) по массе. Сепаратор марки «PP20» толщиной 30 мкм (ООО «Станко-Интер», Россия) перед применением сушили при 40°C в течение 12 часов в вакуумном шкафу.

Элементы были собраны в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона путём совмещения одного двухстороннего анода, сепаратора, двух односторонних катодов, сепаратора и одного вспомогательного электрода с дополнительным токосъёмником из медной фольги толщиной 9 мкм.

Исследование структуры электродов

Микроструктуру электродов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6510LV («JEOL», Япония) в центре коллективного пользования им. Д. И. Менделеева. Микрофотографии образцов снимали в режиме детектирования вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Методика испытаний

Для проведения предварительного литирования анода первый цикл заряда ЛИСК

проводился током 5 мА/Г_{графита} и заканчивался при достижении заряда 250 мАх × ч/Г_{графита}. Напряжение элемента после завершения литирования составило 3.1 В. Первый цикл заряда ГЛИСК проводился током 10 мА/Г_{графита} и заканчивался при достижении заряда 180 мА·ч/Г_{графита}. Напряжение элемента после завершения литирования составило 3.1 В. Предварительное литирование анодов осуществляли с помощью литиевого электрода. ЛИСК и ГЛИСК циклировали в области потенциалов 3.0–4.2 В, используя ток заряда/разряда 50, 100, 150, 200, 300, 400 мА/Г_{графита}, при комнатной температуре. Исследования проводились на потенциостате «P-150X Elins» (Черноголовка Моск. обл., Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии СЭМ участков поверхности электродов.

Видно, что текстура электродов, полученных из различных активных материалов, имеет значительные отличия. Поверхность электрода из АУ УЕС-8В (рис. 1, а) имеет макропористую структуру из достаточно плотно упакованных полидисперсных частиц угля размером от 1.5 до 17 мкм. В связи с тем, что частицы АУ обладают неправильной формой, между ними формируется большое количество крупных пустот. В текстуре поверхности электрода из NMC111 (рис. 1, б) просматривается образование еще более крупных пустот, что обусловлено большим размером частиц NMC111. Согласно данным СЭМ размер частиц NMC111 варьируется в пределах от 8 до 27 мкм, что почти в два раза больше распределения частиц по размерам в порошке АУ УЕС-8В. Введение более крупных частиц добавки NMC111 в основную массу на основе АУ УЕС-8В способствовало увеличению пространства между частицами и, как следствие, увеличению макропористости электрода, что негативно сказывается на удельных характеристиках ГЛИСК. Кроме того, в таком электроде распределение частиц NMC111 по объе-

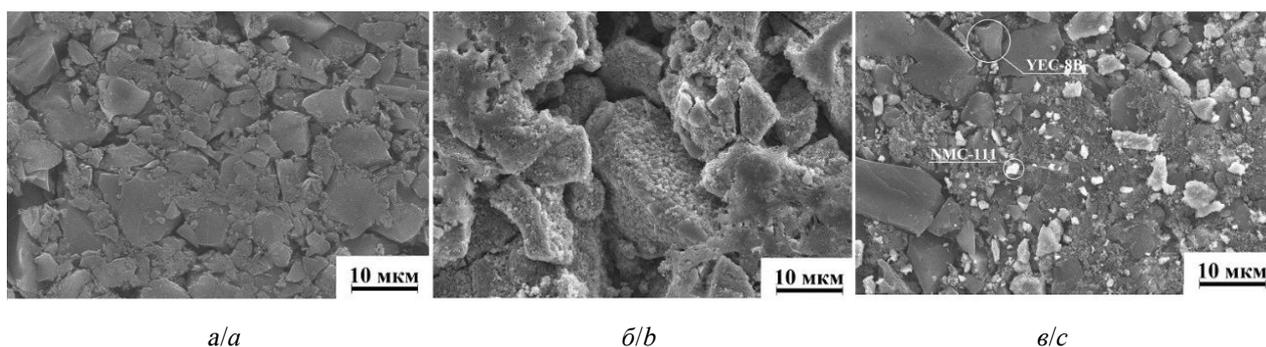


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ участков поверхности электродов, изготовленных из различных активных материалов: *a* – уголь YEC-8B; *b* – NMC111; *c* – смесь YEC-8B и 35% молотого NMC111

Fig. 1. SEM micrographs of electrode made of various active materials: *a* – YEC-8B; *b* – NMC111; *c* – a mixture of YEC-8B and 35% NMC111 (ground)

му является неравномерным. Для достижения более равномерного пространственного распределения компонентов смеси частицы NMC111 должны иметь размер меньше, чем частицы основного компонента электрода. Для этого исходный NMC111 подвергали длительному размолу. Как видно из рис. 1, *в*, текстура поверхности смешанного электрода, изготовленного на основе АУ YEC-8B и 35% молотого NMC111, представляет собой весьма плотную структуру, в которой практически отсутствуют пустоты между зернами. Видно, что измельчение исходного порошка NMC111 привело к его равномерному распределению между более крупными зернами АУ.

Работоспособность смешанного электрода с молотым NMC111 исследовали в составе ГЛИСК с отрицательным электродом на основе графита Т-S360. Зарядно-разрядные характеристики ГЛИСК в диапазоне напряжений от 3.00 до 4.20 В, полученные в гальваностатическом режиме при плотности тока 100 мА/г_{графита}, показаны на рис. 2. Видно, что при напряжении ГЛИСК меньше 3.8 В основной вклад в ёмкость вносит АУ. В интервале напряжений 3.8–4.2 В появляются две волны с большим зарядом, связанные с вкладом ёмкости NMC. Сопоставление показывает, что смешанной катодный материал, содержащий 35 мас. % NMC111 и 65 мас. % YEC-8B, обладает удельной ёмкостью на ~70% выше, чем катодный материал на основе чистого АУ (табл. 2).

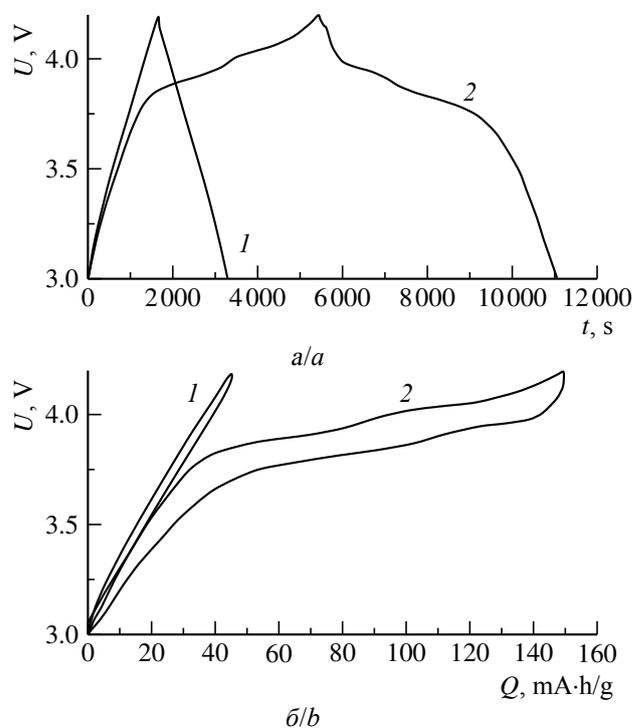


Рис. 2. Зарядно-разрядные характеристики ГЛИСК в диапазоне напряжений 3.00–4.20 В при постоянной плотности тока 100 мА/г_{графита} (0.3С): *a* – зависимость напряжения U , В от времени t , с; *b* – зависимость напряжения U , В от ёмкости Q , мА·ч/г; 1 – ЛИСК (100 мА/г гр АУ-гр (2С)), 2 – ГЛИСК (100 мА/г гр (0.7С))

Fig. 2. Charge-discharge characteristics of hybrid Li-ion supercapacitor in the voltage range of 3.00–4.20 V at a constant current density of 100 mA/g of graphite (0.3C): *a* – the dependence of the voltage U , V on the time t , s; *b* – the dependence of the voltage U , V on the capacitance Q , mA·h/g; 1 – Lithium ion supercapacitor (100 mA/g of graphite activated carbon-graphite (2C)), 2 – hybrid lithium ion supercapacitor (100 mA/g of graphite (0.7C))

Таблица 2 / Table 2

Зависимость основных удельных характеристик элементов от плотности тока
Dependence of the main specific characteristics of the elements on the current density

I , мА/Г _{графита}	Q (разряда), мА·ч/Г _{чистого графита}		C (заряда), Ф/Г _{катодной смеси}		E (разряда), Вт·ч/кг _{катодной смеси}	
	ЛИСК	ГЛИСК	ЛИСК	ГЛИСК	ЛИСК	ГЛИСК
50	46.7	159	127	215	153	244
100	45	149	123	205	148	231
150	43.6	141	119	198	143	218.8
200	42	135	115	191	138	206
300	39.7	122	108	178	129.7	186.3
400	37	111	101	165	121	167

Для исследования зависимости основных характеристик элементов от величины тока, макет ГЛИСК циклировали в интервале напряжений 3.00–4.20 В при плотности тока 50, 100, 150, 200, 300 и 400 мА/Г_{графита}. Зависимости зарядно-разрядных характеристик от плотности приведены на рис. 3.

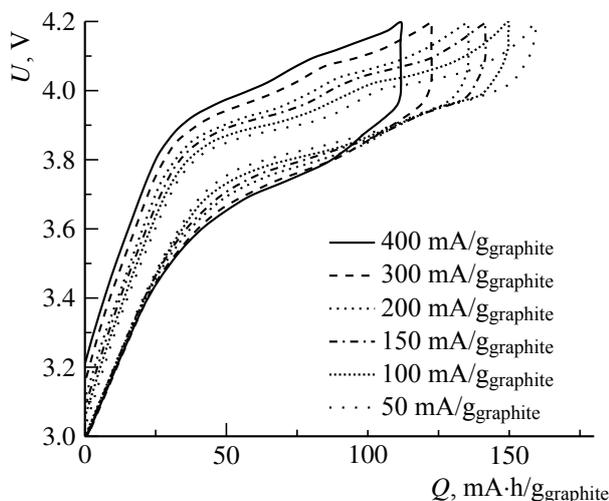


Рис. 3. Зарядно-разрядные характеристики ГЛИСК (зависимость напряжения U , В от ёмкости Q , мА·ч/г) в диапазоне напряжений 3.00–4.20 В при разных плотностях тока

Fig. 3. Charge-discharge characteristics of hybrid Li-ion supercapacitor (dependence of the voltage U , V on the capacitance Q , mA·h/g) in the voltage range of 3.00–4.20 V at different current densities

Видно, что увеличение тока заряда-разряда сопровождается снижением ёмкости ГЛИСК. Полученный результат связан в основном со снижением вклада НМС в общую

ёмкость положительного электрода. Однако и при больших токах НМС реализует некоторую ёмкость. Основные удельные характеристики ГЛИСК и ЛИСК (ООО «Глобал СО», Россия) при разных плотностях токах заряд-разряда приведены в табл. 2. При увеличении плотности тока от 100 до 400 мА·ч/Г_{графита} ёмкость ГЛИСК снизилась на 26% – с 149 до 111 мА·ч/Г_{графита}, а энергоёмкость – на 28% с 231 до 167 Вт·ч/кг смеси положительного электрода ГЛИСК. В то же время ёмкость ЛИСК при увеличении плотности тока заряда-разряда в том же интервале снизилась на 17%, а энергоёмкость – на 18%.

На рис. 4 приведены графические зависимости удельных ёмкостей сборок ЛИСК и ГЛИСК, выраженных в фарадах на грамм катодного материала от плотности тока заряда-разряда при циклировании в диапазоне напряжений 3.00–4.20 В.

Видно, что снижение ёмкостей ЛИСК и ГЛИСК с ростом плотности тока имеет практически линейный характер. Ёмкость положительного электрода ГЛИСК заметно выше, чем у обычных угольных электродов, и при увеличении плотности тока с 50 до 400 мА/Г_{графита} меняется с 212 до 165 Ф/г активной массы катода (ёмкость угольных электродов меняется от 120 до 102 Ф/г активной массы катода при переходе тока от 50 до 400 мА/г). Несомненной ценностью ГЛИСК является то, что при плотности тока 400 мА/Г_{графита} гибридный элемент

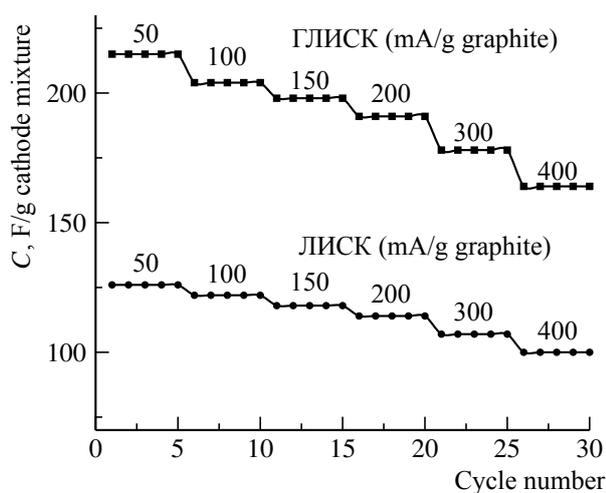


Рис. 4. Зависимость ёмкости ЛИСК и ГЛИСК (Ф/г положительного электрода) от плотности тока заряда-разряда

Fig. 4. Dependence of the Li-ion supercapacitor and hybrid Li-ion supercapacitor capacitance (F/g of the positive electrode) on the current density of charge-discharge

заряжается за 17 минут. Из совокупности полученных данных следует, что ГЛИСК с гибридным (уголь + NMC) катодом имеет преимущества перед ЛИСК с угольным электродом, в том числе и при работе на больших плотностях тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ёмкость положительного электрода ГЛИСК с добавкой 35 мас.% NMC111 к АУ на ~77% выше емкости обычных угольных электродов (120 Ф/г активной массы положительного электрода при токе 50 мА/Г_{графита}; 102 при плотности тока 400 мА/Г_{графита}). При увеличении плотности тока с 50 до 400 мА/Г_{графита} ёмкость смешанного электрода снижается с 212 до 165 Ф/г активной массы положительного электрода. Совокупность полученных данных показывает, что ГЛИСК с катодным материалом на основе активированного угля с добавкой 35 мас. % NMC111 по емкости и энергоёмкости имеют преимущества перед ЛИСК с угольным электродом, в том числе и при работе на высоких плотностях тока.

Сочетая в себе высокую удельную энергию с высокой скоростью заряда, ГЛИСК на основе смешанного катодного материала $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (молотый, 35% по массе) + АУ УЕС-8В является перспективным типом источников тока для применения в системах накопления энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li B., Zheng J., Zhang H., Jin L., Yang D., Lv H., Shen C., Shellikeri A., Zheng Y., Gong R., Zheng J. P., Zhang C. Electrode Materials, Electrolytes, and Challenges in Nonaqueous Lithium-Ion Capacitors // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 30, iss. 17. Article 1705670. <https://doi.org/10.1002/adma.201705670>
2. Nitta N., Wu F., Tae Lee J., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // *Materials Today*. 2015. Vol. 18, iss. 5. P. 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
3. Zhao J., Burk A. F. Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation // *Journal of Energy Chemistry*. 2021. Vol. 59. P. 276–291. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.013>
4. Cericola D., Novak P., Wokaun A., Kötz R. Segmented bi-material electrodes of activated carbon and LiMn_2O_4 for electrochemical hybrid storage devices: Effect of mass ratio and C-rate on current sharing // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, iss. 3. P. 1288–1293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.016>
5. Wang F., Xiao S., Hou Y., Hu C., Liu L., Wu Y. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors // *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. P. 13059–13084. <https://doi.org/10.1039/C3RA23466E>
6. Cericola D., Kötz R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 72. P. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.151>
7. Cericola D., Ruch P. W., Kötz R., Novak P., Wokaun A. Characterization of bi-material electrodes for electrochemical hybrid energy storage devices // *Electrochemistry Communications*. 2010. Vol. 12, iss. 6. P. 812–815. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.03.040>
8. Li G., Yang Z., Yin Z., Guo H., Wang Z., Yan G., Liu Y., Lic L., Wang J. Non-aqueous dual-carbon lithium-ion capacitors: A review // *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. Vol. 7, iss. 26. P. 15541–15563. <https://doi.org/10.1039/C9TA01246J>
9. Sun X., Zhang X., Huang B., Zhang H., Zhang D., Ma Y. ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ + AC) / graphite

hybrid energy storage device with high specific energy and high rate capability // *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 243. P. 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.038>

10. Cao W. J., Zheng J. P. Li-ion capacitors with carbon cathode and hard carbon/stabilized lithium metal powder anode electrodes // *Journal of Power Sources*. 2012. Vol. 213. P. 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.033>

11. Pasquier A. D., Plitz I., Gural J., Badway F., Amatucci G. G. Power-ion battery: Bridging the gap between Li-ion and supercapacitor chemistries // *Journal of Power Sources*. 2004. Vol. 136, iss. 1. P. 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.023>

12. Rong C., Chen S., Han J., Zhang K., Wang D., Mi X., Wei X. Hybrid supercapacitors integrated rice husk based activated carbon with LiMn_2O_4 // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2015. Vol. 7. Article 023104. <https://doi.org/10.1063/1.4913965>

13. Sun X., Zhang X., Zhang H., Xu N., Wang K., Ma Y. High performance lithium-ion hybrid capacitors with pre-lithiated hard carbon anodes and bifunctional cathode electrodes // *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 270. P. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.146>

14. Hagen M., Caod W. J., Shellikeria A., Adamsa D., Chend X. J., Brandta W., Yturriagaa S. R., Wu Q., Read J. A., Jow T. R., Zheng J. P. Improving the specific energy of Li-Ion capacitor laminate cell using hybrid activated Carbon/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

as positive electrodes // *Journal of Power Sources*. 2018. Vol. 379. P. 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.036>

15. Pandolfo A. G., Sivakkumar S. R., Nerkar J. Y. Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, iss. 9. P. 3330–3335. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.059>

16. Bockenfeld N., Placke T., Winter M., Passerini S., Balducci A. The influence of activated carbon on the performance of lithium iron phosphate based electrodes // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 76. P. 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.152>

17. Chen S., Hu H., Wang C., Wang G., Yin J., Cao D. $(\text{LiFePO}_4 - \text{AC}) / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hybrid supercapacitor: The effect of LiFePO_4 content on its performance // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2012. Vol. 4. Article 033114. <https://doi.org/10.1063/1.4727929>

18. Hu X., Huai Y., Lin Z., Suo J., Deng Z. A $(\text{LiFePO}_4 - \text{AC}) / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Hybrid Battery Capacitor // *Journal of the Electrochemical Society*. 2007. Vol. 154, iss. 11. P. A1026–A1030. <https://doi.org/10.1149/1.2779947>

19. Cheng L., Liu H.-J., Zhang J.-J., Xiong H.-M., Xia Y.-Y. Nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Prepared by Molten Salt Method as an Electrode Material for Hybrid Electrochemical Supercapacitors // *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153, iss. 8. P. A1472–A1477. <https://doi.org/10.1149/1.2204872>

REFERENCES

1. Li B., Zheng J., Zhang H., Jin L., Yang D., Lv H., Shen C., Shellikeri A., Zheng Y., Gong R., Zheng J. P., Zhang C. Electrode Materials, Electrolytes, and Challenges in Nonaqueous Lithium-Ion Capacitors. *Advanced Materials*, 2018, vol. 30, iss. 17, article 1705670. <https://doi.org/10.1002/adma.201705670>

2. Nitta N., Wu F., Tae Lee J., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 2015, vol. 18, iss. 5, pp. 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>

3. Zhao J., Burk A. F. Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, vol. 59, pp. 276–291. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.013>

4. Cericola D., Novak P., Wokaun A., Kötz R. Segmented bi-material electrodes of activated carbon and LiMn_2O_4 for electrochemical hybrid storage devices: Effect of mass ratio and C-rate on current sharing. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, iss. 3, pp. 1288–1293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.016>

5. Wang F., Xiao S., Hou Y., Hu C., Liu L., Wu Y. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors. *RSC Advances*, 2013, vol. 3, pp. 13059–13084. <https://doi.org/10.1039/C3RA23466E>

6. Cericola D., Kötz R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 72, pp. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.151>

7. Cericola D., Ruch P. W., Kötz R., Novak P., Wokaun A. Characterization of bi-material electrodes for electrochemical hybrid energy storage devices. *Electrochemistry Communications*, 2010, vol. 12, iss. 6, pp. 812–815. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.03.040>

8. Li G., Yang Z., Yin Z., Guo H., Wang Z., Yan G., Liu Y., Lic L., Wang J. Non-aqueous dual-carbon lithium-ion capacitors: A review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, iss. 26, pp. 15541–15563. <https://doi.org/10.1039/C9TA01246J>

9. Sun X., Zhang X., Huang B., Zhang H., Zhang D., Ma Y. $(\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2 + \text{AC}) / \text{graphite}$ hybrid energy storage device with high specific energy and high rate capability. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 243, pp. 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.038>

10. Cao W. J., Zheng J. P. Li-ion capacitors with carbon cathode and hard carbon/stabilized lithium metal powder anode electrodes. *Journal of Power Sources*,

2012, vol. 213, pp. 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.033>

11. Pasquier A. D., Plitz I., Gural J., Badway F., Amatucci G. G. Power-ion battery: Bridging the gap between Li-ion and supercapacitor chemistries. *Journal of Power Sources*, 2004, vol. 136, iss. 1, pp. 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.023>

12. Rong C., Chen S., Han J., Zhang K., Wang D., Mi X., Wei X. Hybrid supercapacitors integrated rice husk based activated carbon with LiMn_2O_4 . *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2015, vol. 7, article 023104. <https://doi.org/10.1063/1.4913965>

13. Sun X., Zhang X., Zhang H., Xu N., Wang K., Ma Y. High performance lithium-ion hybrid capacitors with pre-lithiated hard carbon anodes and bifunctional cathode electrodes. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 270, pp. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.146>

14. Hagen A., Cao W. J., Shellikeria A., Adams D., Chend X. J., Brandt W., Yturriaga S. R., Wu Q., Read J. A., Jow T. R., Zheng J. P. Improving the specific energy of Li-Ion capacitor laminate cell using hybrid activated Carbon/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as positive electrodes. *Journal of Power Sources*, 2018, vol. 379, pp. 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.036>

15. Pandolfo A. G., Sivakkumar S. R., Nerkar J. Y. Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, iss. 9, pp. 3330–3335. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.059>

16. Bockenfeld N., Placke T., Winter M., Passerini S., Balducci A. The influence of activated carbon on the performance of lithium iron phosphate based electrodes. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 76, pp. 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.152>

17. Chen S., Hu H., Wang C., Wang G., Yin J., Cao D. ($\text{LiFePO}_4 - \text{AC}$) / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hybrid supercapacitor: The effect of LiFePO_4 content on its performance. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2012, vol. 4, article 033114. <https://doi.org/10.1063/1.4727929>

18. Hu X., Huai Y., Lin Z., Suo J., Deng Z. A ($\text{LiFePO}_4 - \text{AC}$) / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Hybrid Battery Capacitor. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, vol. 154, iss. 11, pp. A1026–A1030. <https://doi.org/10.1149/1.2779947>

19. Cheng L., Liu H.-J., Zhang J.-J., Xiong H.-M., Xia Y.-Y. Nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Prepared by Molten Salt Method as an Electrode Material for Hybrid Electrochemical Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, vol. 153, iss. 8, pp. A1472–A1477. <https://doi.org/10.1149/1.2204872>

Поступила в редакцию 12.03.2021 / После рецензирования 14.04.2021 / Принята 17.05.2021
Received 12.03.2021 / Revised 14.04.2021 / Accepted: 17.05.2021