



# СБОРНИК ТРУДОВ

## VI МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

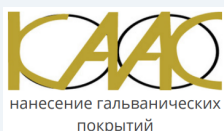
[elchem-spb.ru](http://elchem-spb.ru)

# ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

22-25 мая  
2023



ГЕНЕРАЛЬНЫЕ  
СПОНСОРЫ



нанесение гальванических покрытий



СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ



OhmLiberScience

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

VI Международная научно-практическая конференция  
**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СОВРЕМЕННЫХ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

Санкт-Петербург  
2023

*Сборник тезисов докладов V Международной научно-практической конференции  
«Теория и практика современных электрохимических производств»  
(22-25 мая 2023 г.) – СПб.: 2023.*

**Редакционная коллегия:**

д-р хим. наук, профессор В.Н. Нараев  
канд. технических наук, доцент Д.В. Агафонов  
канд. химических наук, доцент Е.С. Печенкина  
А.Р. Кузнецова  
Л.С. Полякова

В сборнике опубликованы тезисы докладов участников VI Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (22-25 мая 2023 г., г. Санкт-Петербург)

Материалы публикуются в авторской редакции  
Ответственный редактор: Д.В. Агафонов

## ПЛЕНАРНАЯ СЕКЦИЯ

### ЕМКОСТЬ КАТОДОВ $\text{LiFePO}_4$ И ОПТИМИЗАЦИЯ ФОРМЫ ИХ АНИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛИТОВ

А.В. Бобыль

Отделение физики твердого тела, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая 29,  
Санкт-Петербург, 194021, Россия, tel: (812) 292-7173, fax: (812) 297-1017,  
boby1@theory.ioffe.ru

Для кубических и эллипсоидных кристаллитов порошков  $\text{LiFePO}_4$  методами рентгеноструктурных и микроскопических исследований можно определить анизотропные параметры функций распределения кристаллитов по размерам [1]. Эти параметры использовались для описания емкости колонок кристаллитов в рамках модели усреднения коэффициента диффузии  $D$  по длине этих колонок в направлении [010]. Для тестирования разработанной модели был выбран порошок  $\text{LiFePO}_4$ , состоящий из крупных кубических и близких к ним мелких эллипсоидных кристаллитов. При анализе участков большой и малой скоростей зарядки катодов были получены аппроксимирующие значения  $D = 2,1$  и  $0,3$   $\text{nm}^2/\text{с}$  для кубоидов и эллипсоидов, соответственно. При анализе результатов циклической вольтамперометрии по уравнению Рэндлса-Севчика и суммарной площади проекций кристаллитов электродов на их плоскость (010) были получены несколько отличающиеся значения  $D = 0,9 \pm 0,15$  и  $0,5 \pm 0,15$   $\text{nm}^2/\text{с}$ , соответственно. Полагаем, что эти несоответствия можно считать вполне допустимыми, поскольку оба метода определения  $D$  имеют очевидные источники погрешности. Однако разработанный метод имеет явно меньшую систематическую ошибку за счет возможности реально учитывать форму и статистику кристаллитов, а также полезен для повышения точности уравнения Рэндлса-Севчика. Было продемонстрировано, что оптимизация формы кристаллитов, может увеличить емкость катода на 15% за счет увеличения их коэффициентов размерной корреляции [2].

Важным упрощением модели является то, что перезарядка кристаллитов происходит за счет одномерной диффузии  $\text{Li}$  вдоль их колонок. По аналогии с [3] для описания скоростного перезарядки колонки используется следующее уравнение

$$q_{se}(t) = q_M \left[ 1 - \left( \frac{\tau}{t} \right)^n \left( 1 - e^{-\left( \frac{t}{\tau} \right)^{-n}} \right) \right] = q_M (1 - P) \quad (1)$$

где  $\tau$  - постоянная времени. В (1) значения показателей степени  $n$  определены для аккумуляторов и суперконденсаторов, 0.5 и 1.0, соответственно.

Для определения экспериментальных параметров зависимости емкости от времени перезарядки  $Q(t)$  ( $D$ ,  $\tau_{el}$ ) смешанного порошка были сделаны следующие упрощения. Она является кусочно-непрерывной с некоторой промежуточной точкой, определяется крупными частицами с использованием параметров функции распределения кубоидов, а для мелких частиц - она определяется распределением эллипсоидных частиц.

Итак, задачу управления формы кристаллитов для оптимизации скоростных характеристик и повышения емкости катода можно сформулировать следующим образом, разделив ее на две подзадачи: 1. Достижение высокой емкости при больших временах и ее увеличение при малых временах. 2. Уменьшение времени электрической релаксации для увеличения емкости на малых временах, что непосредственно не решается только технологией частиц, но необходимо также и улучшение качества их покрытия.

1. A.V. Bobyl, I.A. Kasatkin, RSC Adv., 2021, vol.11, 13799.
2. A. Bobyl, S.C. Nam, J.H. Song, A. Ivanishchev, A. Ushakov J. Electrochem. Sci. Technol. 2022, 13, 438–452. <https://doi.org/10.33961/jecst.2022.00248>.
3. R. Tian, S. Park, P. King, G. Cunningham, J. Coelho, V. Nicolosi, and J. Coleman, Nat. Commun., 2019, 10, 1933.

## **ОТ ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ К ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМУ ПОЛУЧЕНИЮ РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ**

**С.А. Кузнецов**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, «ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук»,  
Академгородок 26а, Апатиты, 184209, Россия  
s.kuznetsov@ksc.ru

Первые теоретические исследования в области электролиза алюминия принадлежат выдающемуся русскому ученому, основоположнику электрометаллургии цветных металлов в России и создателю первой в России кафедры «Технология электрохимических производств» проф. П.П. Федотьеву. Под руководством П. П. Федотьева были проведены исследования теоретических основ электролитического способа получения алюминия. Например, были изучены двойные системы фторид алюминия-фторид натрия, криолит-глинозем, растворимость алюминия в электролите, анодный эффект. Разработанные им подходы остаются актуальными и в наше время и не только для электролиза алюминия, но и для электролитического получения редких тугоплавких металлов.

В настоящей работе изучены катодные [1] и анодные процессы (анодный эффект) [2] при электролизе ниобия и гафния в хлоридно-фторидных расплавах и влияние анионов кислорода на электродные процессы. Исследованы химические реакции сопровождающие процессы электролитического получения ниобия и гафния.

На основании изучения влияния катодной плотности тока, концентрации ниобия (гафния) и температуры на катодный выход по току электроосаждения ниобия (гафния) определены оптимальные параметры электролиза. Наибольшие значения выхода по току 58 % получены для расплавов с концентрацией ниобия 3.12-3.68 мас.% при плотности тока 0.7 - 0.9 А/см<sup>2</sup> и температуре 1023 - 1073 К. Увеличение концентрации ниобия в электролите приводило к уменьшению выхода по току за счет возрастания влияния на процесс электролиза реакции металл-соль. Повышение температуры с 1023 К до 1143 К вызывало снижение выхода по току в 1.5 - 1.7 раза из-за более активного взаимодействия катодного осадка с комплексами ниобия высшей степени окисления и с анодными газами. При исследовании влияния параметров электролиза на катодный выход по току параллельно был изучен гранулометрический состав порошков ниобия и гафния.

Проведены опытно-промышленные испытания по получению порошков ниобия в электролизных ваннах циркониевого производства. Получены порошки ниобия, отвечающие требованиям для легирования циркония.

В ходе опытно-промышленных испытаний по получению порошков гафния показана возможность получения гафния ядерной чистоты электролизом хлоридно-фторидных расплавов без использования йодидного или электроннолучевого рафинирования.

1. S. A. Kuznetsov, J. Electrochem. Soc., 167, 2020, 142503.
2. S. A. Kuznetsov, J. Electrochem. Soc., 169, 2022, 082520.

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОКСИДНЫХ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ: РАЗРАБОТКИ ВЯТСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**А.В. Кузьмин**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», ул. Московская, 36,  
Киров, 610000, Россия

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18,  
Новосибирск, 630090, Россия  
a.v.kuzmin@yandex.ru

Важнейшей задачей настоящего времени, обусловленной необходимостью снижения выбросов диоксида углерода в атмосферу Земли, является переход к «зеленой» энергетике, включающий создание электрохимических устройств водородной и распределенной энергетике. В Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 г. водородная энергетика обозначена в качестве одного из важнейших и перспективных направлений развития. Основные направления Концепции развития водородной энергетике России предусматривают расширение производства и потребления водорода, а также вхождение страны в число мировых лидеров по его производству и экспорту. Крупнейшие российские компании планируют или уже реализуют инвестиционные проекты в области водородной энергетике.

Твердооксидные электрохимические устройства имеют серьезные перспективы при решении проблем создания новых экономичных и экологически чистых технологий производства и потребления электрической энергии, получения чистого водорода и т.д. Использование таких устройств делает возможным переход от традиционной системы энергоснабжения к концепции распределенной энергетике, когда электрогенераторы располагаются непосредственно на местах потребления. Полученный путем электрохимических преобразований чистый водород может стать универсальным энергоносителем, позволяющим наиболее эффективным способом построить глобальную и локальные системы энергоснабжения, объединить в единый комплекс производство, транспортировку, аккумулирование и использование энергии различными потребителями.

Возможность организации конкурентоспособного отечественного производства эффективных и надежных электрохимических устройств напрямую зависит от наличия функциональных материалов с необходимыми свойствами и доступных технологий их изготовления. В настоящем докладе представлены примеры научно-технических решений от лидеров мирового рынка и разработки сотрудников Института химии и экологии ВятГУ в области создания новых материалов и технологий, необходимых для организации серийного производства твердооксидных электрохимических устройств: высокотемпературных твердых электролитов, оксидных и композитных материалов со смешанной электронно-ионной проводимостью, стеклогерметиков и интерконнекторов для герметизации и электрической коммутации единичных элементов в батарее.

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», гранта Российского

научного фонда (проект №21-79-30051) и центра Национальной технологической инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

## ***ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ В ПОСТ-ЛИТИЙ-ИОННУЮ ЭПОХУ***

**А.М. Скундин**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкин Российской академии наук, 119071 Москва, Ленинский просп., 31-4  
askundin@mail.ru

Создание литий-ионных аккумуляторов в начале 90-х годов прошлого века произвело революцию в области химических источников тока. Литий-ионные аккумуляторы совершенствовались и завоёвывали всё большие сферы применения. Однако примерно 15 лет назад умы исследователей начала занимать проблема будущего развития, и сейчас более или менее общепринято, что на смену литий-ионным аккумуляторам придут натрий-ионные, литий-серные и литий-кислородные аккумуляторы, которые и составят основной ассортимент аккумуляторов в пост-литий-ионную эпоху. Именно в этих направлениях и развиваются сейчас научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы. В то же время собственно литий-ионные аккумуляторы продолжают совершенствоваться, в основном, с целью улучшения таких показателей, как удельная мощность (способность к форсированному заряду), работоспособность в широком температурном диапазоне, и конечно, удельная энергия.

Пути совершенствования литий-ионных аккумуляторов, с одной стороны, традиционные – использование новых активных электродных материалов, использование наноматериалов (включая 1D и 2D материалы), использование ионных жидкостей, а с другой стороны – несколько неожиданные, в частности, возврат к использованию металлического лития в качестве материала отрицательного электрода.

Основные материалы положительных электродов, сочетающие достаточно высокую удельную ёмкость ( $>200$  мАч/г) и стабильность циклирования, относятся к категории многокомпонентных слоистых оксидов общей формулы  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}$ ). На электродах с использованием подобных материалов достигнуты значения ресурса более 1000 циклов. Большой интерес проявляется также к так называемым высоковольтным материалам (имеющим рабочий потенциал при разряде выше 4.7 В), например, к  $\text{LiCoPO}_4$ , с соответствующим подбором электролита. Описаны и некоторые экзотические органические материалы, обеспечивающие стабильное циклирование на протяжении 5000 циклов.

Усовершенствование отрицательных электродов проходило, в значительной мере, по пути использования кремния. Здесь разработаны различные наноструктуры (в том числе, полые наночастицы, пористые наночастицы, нанотрубки, нановолокна, тонкие плёнки); композиционные материалы с графитом, углеродными нанотрубками, графеном, электронпроводящими полимерами, различными металлами; многослойные бинарные системы; частично окисленный кремний и композиты на основе  $\text{SiO}_2$ . При разработке электродов на основе кремния отмечается решающая роль жидкого электролита и различных добавок, а также роль связующего (описано более 120 вариантов связующих, в том числе, биополимеры). Электроды на основе кремния всё чаще используются в контакте с гель-полимерными и твёрдыми электролитами. Как известно, основной недостаток электродов на основе кремния состоит в их деградации

при циклировании. В последнее время докладывалось о достижении 6000 циклов в режиме 12 С с сохранением удельной ёмкости 600 мАч/г.

В последнее время проявляется интерес к использованию наноструктур германия и его фосфидов, как альтернатива кремнию в отрицательных электродах. Электроды с такими наноструктурами сохраняют работоспособность при температурах до  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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

Определённой разновидностью аккумуляторов с металлическим литиевым электродом являются набирающие популярность «безанодные аккумуляторы» (anode-free batteries), при сборке которых вместо активного отрицательного электрода устанавливается только токоотвод, на который при первой катодной поляризации при заряде осаждается необходимое количество лития. В качестве положительных электродов здесь используются традиционные феррофосфат и слоистые оксиды лития. Особый интерес представляют полностью твёрдотельные «безанодные аккумуляторы», где достигнута начальная удельная ёмкость около  $7\text{ мАч/см}^2$ .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00160).



# СЕКЦИЯ: ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

## *О НЕЛИНЕЙНОСТИ ЗАРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНДЕНСАТОРОВ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА (EDLC)*

Д. В. Агафонов<sup>1</sup>, И. В. Есарев<sup>1</sup>, Ю. В. Суровикин<sup>2</sup>, А. В. Лавренов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН,  
Институт катализа СО РАН, Омск  
phti@liti-gti.ru

Среди различных систем хранения и передачи электрической энергии особый интерес представляют электрические двухслойные конденсаторы (EDLC) - устройства, работа которых основана на заряде и разряде двойного электрического слоя. Эти устройства некоторые авторы не относят к ХИТ, поскольку накопление энергии происходит не в результате электрохимических реакций и связанных с ними фазовых превращений, а в результате заряда двойного электрического слоя, что приближает их к классическим конденсаторам [1, 2]. Если EDLC изготовлены из материалов с высокой удельной площадью поверхности, полученная емкость может достигать нескольких сотен Ф/г. Благодаря отсутствию электрохимических реакций, и связанных с ними фазовых превращений, которые неизбежно приводят к деградации структуры и ограничению циклического ресурса химического источника тока, в EDLC обеспечивается более длительный срок службы и, зачастую, очень высокая скорость заряда-разряда [3,4].

При анализе электрохимического поведения электрических двухслойных конденсаторов (EDLC) принято считать, что линейная форма хронопотенциограмм свидетельствует об идеальной поляризации электрода, а любые отклонения от линейности интерпретируются чаще всего как возникновение фарадеевских процессов на поверхности электрода. Однако исследования электрохимического поведения суперконденсаторов на основе углеродных материалов должны учитывать неэквипотенциальность поверхности, обусловленную пористостью электродных материалов, что затрудняет формирование двойного электрического слоя (ДЭС).

Влияние этого фактора наглядно демонстрируют результаты, полученные в данной работе с использованием микро- и мезопористых углеродных материалов различного происхождения. Для точной оценки зависимости линейности хронопотенциограмм от пористости электродного материала использовались низкие плотности тока (от 0,008 до 0,08 мА/см<sup>2</sup>). Сравнение кривых заряда при различных токах заряда показало, что временная зависимость напряжения значительно изменяется с увеличением токовой нагрузки. Формальное сравнение линейности хронопотенциограмм, полученных при различных токовых нагрузках, проводилось с использованием безразмерных координат по оси времени, которые выражались в процентах от общего времени поляризации. Здесь анализировалась только зарядная ветвь хронопотенциограммы, поскольку анодная ветвь имела сходные формальные характеристики.

Анализ формы кривых гальваностатического заряда, макетов EDLC в формате CR2032 из активированных углей и углеродных наноконпозитов, показывает, что нелинейность характеристик заряда не обязательно связана с процессами Фарадея. Было продемонстрировано, что анализ изменения коэффициента линейной корреляции с увеличением токовой нагрузки может прояснить причины нелинейности гальваностатических кривых заряда EDLC. Спектроскопические исследования также подтверждают, что, для некоторых углеродных наноконпозитов, органические функциональные группы не оказывают существенного влияния на электрохимические характеристики исследуемых EDLC. Поэтому при анализе кривых заряд-разряд необходимо учитывать другие факторы, такие как структурные особенности пористых углеродных материалов.

Было показано, что максимальная мощность EDLC, работающего в условиях короткого импульса, может быть достигнута при использовании углеродных наноконпозитных материалов, структура которых содержит более крупные поры, что позволяет сохранить линейность хронопотенциограмм в широком диапазоне токовых нагрузок. В этом случае структура углеродного наноконпозита должна быть оптимизирована для достижения максимальной энергии в коротком импульсе, в этом случае общая емкость EDLC не является принципиально важной характеристикой.

Формирование двойного слоя на поверхности легкодоступных мезо- и макропор происходит по линейному закону аналогично классическому конденсатору, в то время как в микропорах оно определяется транспортными трудностями, что приводит к отклонению от линейности. Таким образом, в случае EDLC, предназначенных для накопления максимальной емкости и работающих в длительных временных диапазонах, наиболее предпочтительными являются мезо-микропористые углеродные наноконпозиты с максимально возможной площадью поверхности.

Полученные результаты представляют фундаментальный интерес и позволяют целенаправленно синтезировать новые материалы с максимальными энергетическими характеристиками в режиме коротких импульсов, а также материалы с максимальной емкостью, пригодные для работы в относительно длительных режимах зарядки и разрядки.

1. J.R. Miller, P. Simon, Electrochemical capacitors for energy management, *Science* 321 (2008) 651–652, doi: 10.1126/science.1158736 .
2. P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science* 343 (2014) 1210–1211, doi: 10.1126/science.1249625 .
3. L.M. Da Silva, C.M.R. Moreira R.Cesar, J.H.M. Santos L. G. De Souza, B.M. Pires, R. Vicentini, W. Nunes, H. Zanin, Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials, *Energy Storage Mater.* 27 (2020) 555–590, doi: 10.1016/j.ensm.2019.12.015 .
4. B.E. Conway , *Electrochemical Supercapacitors , Scientific fundamentals and technological applications*, Springer US, New York, 1999 .

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

**Е.В. Белецкий, Е.П. Савельев, О.В. Левин**

Санкт-Петербургский государственный университет (Институт химии),  
Университетский проспект, 26, Петергоф, 198504, Россия  
st803431@spbu.ru

Увеличение производства и потребления литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) ведет к росту количества образующихся опасных отходов. Традиционно катодам ЛИА уделяется большее внимание [1,2] в отличие от анодов, переработка которых упирается в экономическую целесообразность, загрязненность графита продуктами разложения электролита и низкую циклическую стабильность материала. Однако, графит является высокотехнологичным продуктом с высокой добавленной стоимостью [3], и возможность его восстановления в процессе переработки ЛИА представляет значительный интерес как за рубежом так и в России, где производство анодного графита ЛИА не налажено.

Нами представлен экономически выгодный и менее энергоемкий способ (менее  $28 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}\cdot\text{графита}^{-1}$ ) переработки графитовых анодов ЛИА с использованием плазменного разряда в дисперсии графита в перексиде водорода. Путем варьирования времени обработки удалось определить ее оптимальную продолжительность для получения наибольших энергоемкостных характеристик материала. Электрический разряд в воде приводит к образованию радикалов  $\text{OH}$  с высоким окислительным потенциалом, а в растворе пероксида водорода приводит к образованию еще большего количества радикалов  $\text{OH}$  в результате разложения последнего под действием ультрафиолета, ударных волн и температуры при горении разряда. Эти радикалы чистят и модифицируют поверхность графита.

Переработке подверглись аноды аккумулятора ZTE. Номинальная емкость ЛИА была  $2000 \text{ мА}\cdot\text{ч}$ , номинальное напряжение -  $3,8 \text{ В}$ . Аккумулятор вышел из строя в результате перезаряда. Анод из ZTE без промывки получил название GOR0. Затем GOR0 был промыт дистиллированной водой, что было необходимо для отделения активной массы от медного токовывода (GOR). Затем дисперсия GOR в перекиси водорода была обработана плазмоэлектрохимически в течение 15, 30 и 60 мин. Образцы названы GOR15, GOR 30 и GOR60, соответственно. Из полученных порошков готовили пасту состава 90% активного материала, 5% углеродной сажи и 5% поливинилидендифторида, которую наносили на  $\text{Cu}$ -фольгу с зазором  $100 \text{ мкм}$ . Электроды сушили в вакууме при  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч и прессовали. Электрохимические измерения проводились на полуэлементах CR2032 с металлической литиевой фольгой (Aldrich, США) в качестве противоэлектрода. Сепаратор – Celgard 2320 (Celgard, Inc., США), а электролит –  $1 \text{ M LiPF}_6$  в этиленкарбонате/диэтилкарбонате. Ячейки были собраны в заполненном аргоном перчаточном боксе ("Вилитек", Россия).

Более подробно с результатами характеризации, электрохимического тестирования и влияния продолжительности плазмоэлектрохимической обработки на кинетику интеркаляции-деинтеркаляции лития в полученные графита можно ознакомиться в работе [4].

Результаты подтверждены циклированием ячеек (рис. 1). Материал демонстрирует отличную стабильность и высокую емкость ( $392 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ), которая превышает теоретическую емкость графита за счет образования оксида графена из поверхностных слоев графита. Установлено, что плазмоэлектрохимическая обработка не влияет на внутреннюю структуру графита и приводит к модификации поверхностных

слоев, из которых получается оксид графена. Для всех образцов также оценивались кинетические характеристики: зависимость коэффициента диффузии, сопротивления SEI (solid electrolyte interphase) и сопротивления переносу заряда от потенциала, а также зависимость константы скорости интеркаляции от времени обработки.

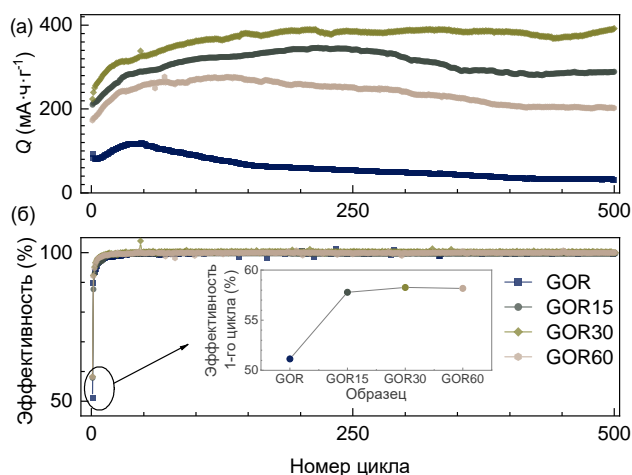


Рисунок 1 – Циклическая стабильность электродных материалов GOR, GOR15, GOR30, GOR60 при плотности тока  $0,3 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$  (а), кулоновская эффективность во время циклирования электродов (б) со вставкой, показывающей эффективность в 1-м цикле

Учитывая полученные в ходе исследования показатели, можно утверждать, что предложенный вариант регенерации графита с помощью малозатратной плазмозлектрохимической обработки перспективен как для дальнейшего усовершенствования, так и для потенциальной реализации на производстве уже сейчас.

Работа была выполнена при финансовой поддержке стипендии президента Российской Федерации № СП-1045.2022.1.

1. Thompson D.L., Hartley J.M., Lambert S.M., Shiref M., Harper G.D.J., Kendrick E., Anderson P., Ryder K.S., Gaines L., Abbott A.P. The importance of design in lithium ion battery recycling – a critical review // *Green Chem. The Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 22, № 22. P. 7585–7603.
2. Bai Y., Muralidharan N., Sun Y.-K., Passerini S., Stanley Whittingham M., Belharouak I. Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport // *Mater. Today*. 2020. Vol. 41. P. 304–315.
3. Chen Q., Huang L., Liu J., Luo Y., Chen Y. A new approach to regenerate high-performance graphite from spent lithium-ion batteries // *Carbon N. Y.* 2022. Vol. 189. P. 293–304
4. Beletskii E. V, Pakalnis V. V, Lukyanov D.A., Anishchenko D. V, Volkov A.I., Levin O. V. Recycling spent graphite anodes into a graphite/graphene oxide composite via plasma solution treatment for reuse in lithium-ion batteries // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. Vol. 11, № 1. P. 109234.

**ПОЛИМЕРНЫЕ СЛОИ С СОПРОТИВЛЕНИЕМ, ЗАВИСЯЩИМ ОТ  
ПРИЛОЖЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА: УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ЗАЩИТЕ  
ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

**Е.В. Белецкий, О.В. Левин**

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 199034, Санкт-Петербург, Россия  
o.levin@spbu.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) все чаще используются в качестве основных источников тока в различных системах. Хотя производители утверждают, что ЛИА безопасны, использование в них активных окислителей и восстановителей вместе с органическими электролитами несёт в себе риск возгорания и взрыва, что может привести к разрушениям и травмам. Как правило, подобные возгорания протекают из-за т.н. теплового разгона аккумулятора - резкого повышения температуры, связанного с интенсивным выделением тепла в нештатных режимах работы батареи, к которым относятся перезаряд, переразряд, внешнее и внутреннее короткое замыкание, перегрев. Традиционно для предотвращения теплового разгона в конструкции аккумуляторов используются «внешние» электронные системы контроля и управления – СКУ, функционал которых дополняется «внутренними» химическими элементами защиты.

Наиболее универсальным подходом к реализации химической защиты может стать т.н. «потенциорезистивная» защита, обеспечивающая размыкание цепи за счёт роста сопротивления особых полимерных материалов при выходе напряжения аккумулятора за допустимые границы. В докладе обсуждаются полученные авторами результаты по использованию потенциорезистивных полимеров для защиты аккумуляторов различной природы [1-3], и обсуждается возможность создания универсальных защитных покрытий, а также проблемы масштабирования технологии. Продемонстрирована интеграция такого слоя в коммерческие аккумуляторы производства АО «АК Ригель» и его эффективность для предотвращения возгорания ЛИА на основе  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{LiCoO}_2$  номинальной ёмкостью до 3 Ач.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-19-00175

1. Fedorova, A. A.; Anishchenko, D. V.; Beletskii, E. V.; Kalnin, A. Y.; Levin, O. V., *Journal of Power Sources* 2021, 510, <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230392>
2. Beletskii, E. V.; Fedorova, A. A.; Lukyanov, D. A.; Kalnin, A. Y.; Ershov, V. A.; Danilov, S. E.; Spiridonova, D. V.; Alekseeva, E. V.; Levin, O. V., *Journal of Power Sources* 2021, 490, <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229548>
3. Beletskii, E. V.; Alekseeva, E. V.; Anishchenko, D. V.; Levin, O. V. Li-Ion Battery Short-Circuit Protection by Voltage-Driven Switchable Resistance Polymer Layer. *Batteries* 2022, 8, 171. <https://doi.org/10.3390/batteries8100171>

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{MoS}_2/\text{rGO}$ КАК МАТЕРИАЛОВ АНОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

**А. И. Волков, В. В. Кондратьев**

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., д. 7–9,  
Санкт-Петербург, 199034, Россия

v

k

Дисульфид молибдена, подобно другим слоистым дихалькогенидам переходных металлов, рассматривается как электродный материал для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря своей графеноподобной структуре с большим межслоевым расстоянием (~0,7 нм), что способствует проникновению электролита внутрь материала и быстрой интеркаляции ионов лития без существенного увеличения объема материала при перезарядке [1].

t

Тем не менее, при создании практически пригодных электродных материалов на основе дисульфида молибдена возникают проблемы, связанные со снижением ёмкости из-за особенностей конверсионных и интеркаляционных процессов [2].

В данной работе рассматривался один из способов снижения деградационных процессов в материалах на основе композитов  $\text{MoS}_2$ /восстановленный оксид графена выбран гидротермальный синтез.

u

r

Учитывая возможность рассмотрения литий-ионных аккумуляторов с использованием  $\text{MoS}_2$  как литий-серных систем из-за преобладания процессов, связанных с окислением/восстановлением редокс-пары  $\text{Li}_2\text{S}/\text{S}$  после первичных циклов перезарядки [3], целесообразно рассмотреть подходы к улучшению материала, широко применяемые в исследованиях литий-серных аккумуляторов. В синтезированном композите rGO действует как компонент с высокой площадью поверхности, который одновременно повышает стабильность структуры  $\text{MoS}_2$  и увеличивает электронную проводимость электродного материала, а также обеспечивает адсорбцию активного материала и продуктов его конверсии ( $\text{Li}_2\text{S}$ , S и растворимых полисульфидов), что должно способствовать увеличению циклической стабильности за счёт связывания серосодержащих компонентов и их удерживанию внутри электродного материала.

Данные сканирующей электронной микроскопии показали, что в результате гидротермального синтеза массивные (порядка 10 мкм) слоистые структуры rGO оказываются покрытыми нанопластинами  $\text{MoS}_2$  с толщиной каждого «листа» от 2 нм до 5 нм и шириной свыше 100 нм, образующими глобулярные агрегированные надмолекулярные структуры. Также состав и структура материала были охарактеризованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и порошковой рентгеновской дифракции.

Электрохимические исследования свойств материалов  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  проводились методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда в ячейках CR2032 с использованием коммерческого электролита на основе 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси EC:DEC:DMC (1:1:1). Для измерений использовались стандартные для  $\text{MoS}_2$  диапазоны потенциалов от 0.05 В до 3.00 В.

Электродные материалы  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  демонстрировали удельную ёмкость до 840 мА·ч/г при плотности тока 0.1 А/г и сохраняли 34% от начального значения ёмкости спустя 100 циклов заряда-разряда. Выдающимся свойством, однако, является дальнейшее накопление ёмкости с увеличением роста числа циклов, приведшее к достижению 55% от начального значения к 350-му циклу. Эффект «регенерации»

ёмкости может быть связан с измельчением частиц материала в ходе многократной перезарядки, которое привело к увеличению доступности поверхности электрохимически активных частиц в сочетании с удержанием сульфидных форм на поверхности электродного материала за счёт эффекта адсорбции, связанного со включением в состав композита rGO.

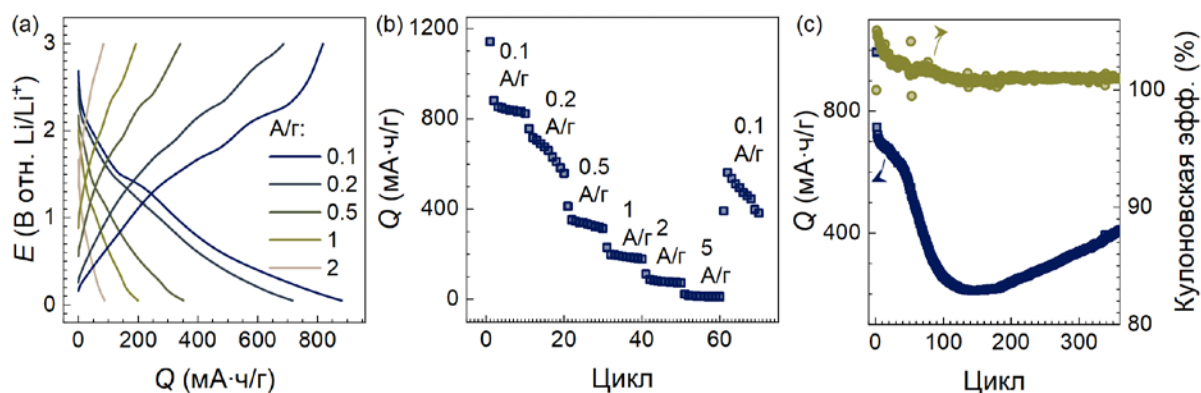


Рисунок 1 - Заряд-разрядные кривые ячеек с электродным материалом на основе композитного материала  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  при различных плотностях тока (a), ёмкость материала при различных плотностях тока (b), циклическая стабильность материала при плотности тока 0.1 А/г (c).

Полученные данные говорят о преимуществе подхода с включением графеноподобных структур в состав материала на основе дисульфида молибдена, что, способно привести к получению материалов с повышенной циклической стабильностью.

Авторы выражают благодарность РЦ «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности» и «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного Парка СПбГУ за проведение исследований методами SEM, EDX, XPS и XRD. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-33-90143 Асп.

1. J. Wu, F. Ciucci, J.K. Kim, Molybdenum Disulfide Based Nanomaterials for Rechargeable Batteries, *Chem. - A Eur. J.* 26 (2020) 6296–6319. <https://doi.org/10.1002/chem.201905524>.
2. A.I. Volkov, E.G. Tolstopjatova, V. V. Kondratiev, Anode Material for Lithium-Ion Batteries Based on  $\text{MoS}_2$  and Conductive Polymer Binder: Effects of Electrode Thickness, *Int. J. Electrochem. Sci.* 16 (2021) 211023. <https://doi.org/10.20964/2021.10.18>.
3. J. Balach, T. Jaumann, L. Giebeler, Nanosized  $\text{Li}_2\text{S}$ -based cathodes derived from  $\text{MoS}_2$  for high-energy density Li–S cells and Si– $\text{Li}_2\text{S}$  full cells in carbonate-based electrolyte, *Energy Storage Mater.* 8 (2017) 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.03.013>.

## ***О ВОЗМОЖНОСТИ ЭФФЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В БАТАРЕЯХ ПОГРУЖНОГО ТИПА ПОДВОДНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ***

**А. В. Галушкина, М. А. Мартын, А. С. Свиридонова, М. В. Птицын**

ООО «Научно-технологический центр «АНК», Санкт-Петербург  
panddda.ar@yandex.ru

Главной проблемой эксплуатации литий-ионных аккумуляторов является их повышенная пожаровзрывоопасность, что иногда приводит к масштабным аварийным ситуациям. Короткое замыкание, перезаряд, механическая деформация – это лишь часть факторов, которые могут спровоцировать повышение температуры литий-ионного аккумулятора, влекущее за собой тепловой разгон, разгерметизацию и взрыв с дальнейшим развитием аварийной ситуации.

При разработке аккумулятора, предназначенного для работы в составе погружных батарей, эксплуатируемых в условиях высокого гидростатического давления, в качестве одной из основных стояла задача обеспечения его взрывобезопасности. При повышении температуры внутри корпуса аккумулятора до температуры кипения электролита начинается процесс газовыделения, сопровождающийся ростом внутреннего давления в аккумуляторе, что может привести к его разгерметизации и взрыву. Предложенное решение данной проблемы основывается на изначальной разгерметизации аккумулятора и заполнении пустующего пространства корпуса инертной диэлектрической жидкостью для защиты блока электродов от воздействия внешней влагосодержащей среды. Для погружного исполнения аккумуляторной батареи такое техническое решение имеет ряд преимуществ. Первое, и самое важное – возможность свободного выхода газов из аккумулятора в аварийных ситуациях без механического воздействия на корпус и нарушения его целостности. Второе, диэлектрическая жидкость служит дополнительным средством теплопередачи от блока электродов к корпусу, что снижает температуру внутри аккумулятора, а также позволяет средствам контроля считывать более достоверную информацию о температурном режиме работы аккумулятора. И последнее, такая конструкция литий-ионного аккумулятора позволяет ему выдерживать значительное внешнее гидростатическое давление при сохранении своих рабочих электрических характеристик. Полученные преимущества дают возможность применения в энергетических системах подводных технических средств, погружных аккумуляторных батарей на базе высокоэнергоемких литий-ионных аккумуляторов, способных эффективно работать на больших глубинах без повышения риска создания аварийных ситуаций.

1. Larsson F. Abuse by External Heating, Overcharge and Short Circuiting of Commercial Lithium-Ion Battery Cells / Larsson F., Mellandera B.-E. // J. of The Electrochemical Society. 2014. V. 161. № 10. P. A1611-A1617.



## **НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ И ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА С ЗАДАННОЙ МОРФОЛОГИЕЙ**

**Н.В. Жаров, М.В. Маслова**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты  
n.zharov@ksc.ru

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее энергоэффективными системами хранения и накопления энергии. Поскольку емкость современных анодных материалов превышает емкость катодных, производительность ЛИА главным образом определяется типом используемого катодного материала. При этом, для увеличения производительности катода следует применять “высоковольтные” материалы, где в качестве потенциалобразующего катиона используются Fe, Mn, Co, Ni. На сегодняшний день наиболее коммерциализованными катодными материалами ЛИА являются слоистые сложные оксиды и твердые растворы на их основе с общей формулой  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni, Co, Mn, Al}$ ), такие как  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}$  и материалы на основе двойных ортофосфатов лития и переходного металла  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ ) [1]. Основным преимуществом оксидных катодных материалов по сравнению с фосфатными являются простота их получения, высокие транспортные характеристики (ионная и электронная проводимость), теоретическая емкость, и, как следствие, высокая удельная производительность. Однако, не смотря на очевидные достоинства, оксидные катодные материалы обладают рядом существенных недостатков, таких как сравнительно невысокая циклируемость и неудовлетворительная безопасность, особенно при высоких эксплуатационных мощностных и термических нагрузках. В следствие особенностей строения кристаллической решетки, фосфатные материалы способны функционировать в расширенном температурном и мощностном диапазоне без существенного снижения производительности, однако низкие транспортные характеристики ограничивают их применение в качестве высокоэффективных катодных материалов ЛИА. Для увеличения транспортных характеристик литированных фосфооливинов в совокупности используются несколько стратегий, таких как создание дефектов кристаллической решетки путем допирования кристалла гетеровалентными катионами, создание композитных материалов с структурой ядро/оболочка, где в качестве оболочки используются высокопроводимые материалы, такие как  $\text{sp}^2$ -гибридизированные модификации углерода, оксиды переходных металлов и др [2]. Однако основным и самым важным подходом является минимизация зерен получаемого материала, а также гранулометрический и морфологический контроль кристаллитов получаемых порошков. На сегодняшний день существует ряд методов синтеза субмикронных порошков двойных фосфатов лития и переходного металла, таких как золь-гель технология, пиролиз аэрозоля, твердофазный метод с использованием механохимической активации, среди которых наиболее эффективными подходами являются сольвотермальные и суперкритические методики синтеза [3], позволяющие получать структурированные монодисперсные порошки узкого гранулометрического класса. Однако, не смотря на привлекательность перечисленных методик, все они довольно затратны, поскольку требуют использования дорогостоящего оборудования и материалов, что в итоге делает промышленное производство не рентабельным с точки зрения себестоимости получаемого продукта. Нами разработан не дорогой, высокоэффективный метод синтеза высокодисперсных порошков двойных фосфатов лития и переходного металла (Fe, Mn,

Co, Ni) в расплаве нитрата лития с заданной морфологией, которая определяется типом используемого прекурсора.

Основная идея разработанной методики синтеза заключается в получении прекурсоров двойных фосфатов аммония и переходного металла с заданной морфологией, которые являются темплатами для последующего синтеза целевых соединений в расплаве нитрата лития [4]. Использование нитрата лития в качестве реакционной среды определяет высокую кинетику ионообменного процесса, что позволяет существенно сократить время синтеза без потери качества синтезируемого продукта, при этом отсутствует стадия аморфизации используемых прекурсоров, что обеспечивает сохранение морфологии используемого прекурсора. Кроме того, ионообменный механизм замещения аммония ионами лития предотвращает катионное разупорядочивание в кристаллической решетке синтезируемого материала, а именно частичное замещение позиций лития катионами переходного металла, что приводит к улучшению качества получаемых порошков и увеличению их электрохимических характеристик. Предлагаемая методика является экологичной, малоотходной и малозатратной, поскольку температура синтеза составляет всего 300 – 350 °С, время – 60 - 120 мин, а единственный нерекуперируемый побочный продукт реакции – закись азота  $N_2O$  при определенных условиях может быть выделен в отдельный товарный продукт.

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения аммоний-замещенного ортофосфата кобальта, используемого в качестве прекурсора и целевого соединения – литированного фосфата кобальта.

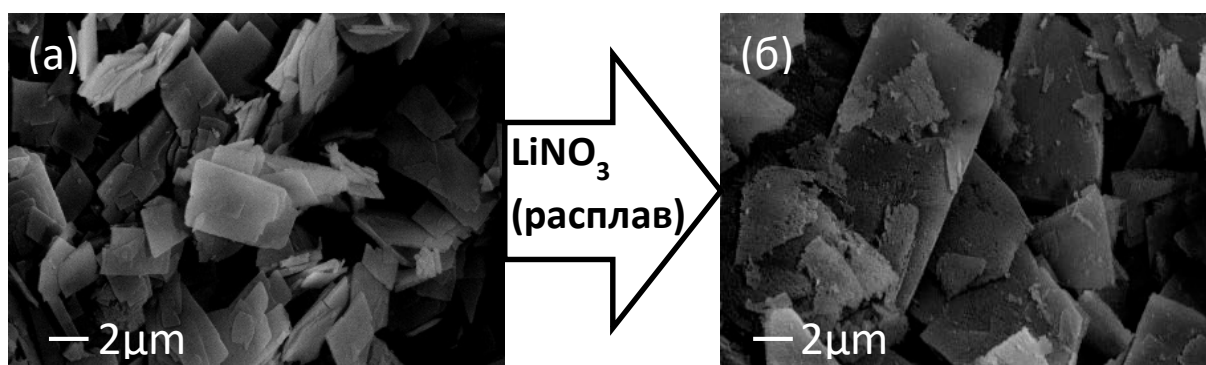


Рисунок 1 – СЭМ-изображения синтезированного прекурсора  $NH_4CoPO_4$  (а) и целевого продукта  $LiCoPO_4$  (б)

Таким образом, разработан ресурсо- и энергоэффективный способ синтеза высокодисперсных двойных фосфатов лития и переходного металла с контролем морфологии получаемого продукта.

**Исследования выполнены по Госзаданию FMEZ-2022-0015**

1. W. Lee, S. Muhammad, C. Sergey, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 25-78. <https://doi.org/10.1002/anie.201902359>
2. W. Lu, X. Guo, L. Xiaotian, et al. *Chemical Engineering Journal.* 2019. V 355. P. 208-237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.132>
3. N. Ye, T. Yan, J. Ting et. al. *Ceramics International.* V 44 (5). P. 4521-4537 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.236>.
4. Маслова М.В., Жаров Н.В., Иваненко В.И. // Патент RU 2022 120 287 А от 01.03.2023 г.

## **СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

**В.В. Жданов, А.М. Румянцев**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая д. 26,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
v\_zhdanov@list.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) и батареи на их основе благодаря высоким техническим и эксплуатационным характеристикам – удельная энергия, удельная мощность, ресурс, интервал рабочих температур, необслуживаемость, безопасность, стоимость Втч и др. широко востребованы в различных областях техники, что определяет объем их мирового производства.

Многообразный выбор выпускаемых промышленностью функциональных материалов позволяет обеспечивать разработку литий-ионных аккумуляторов с заданными характеристиками, определяемыми техническими требованиями различных объектов применения.

В производстве литий-ионных аккумуляторов применяют катодные материалы с повышенными удельными энергетическими характеристиками: литированный оксид кобальта (LCO), литированный смешанный оксид никеля-кобальта-марганца (NCM), литированный смешанный оксид никеля-кобальта-алюминия (NCA). В качестве анодных материалов с высокими удельными энергетическими характеристиками используют натуральный графит, искусственный графит, композитные материалы на основе кремния (в том числе монооксида кремния) и графита и др.

Перспективными для практического применения в настоящее время рассматриваются в положительных электродах обогащенные никелем катодные материалы со слоистой структурой (литированные оксиды никеля-кобальта-марганца, никеля-кобальта-алюминия, никеля-кобальта-марганца-алюминия, с мольной долей никеля в составе переходных металлов 0,5-0,9,  $(LiNi_xCo_yMn_zAl_{1-x-y-z}O_2)$ ; литированный оксид кобальта, стабильный при высоких степенях делиитирования; материалы, содержащие более одного атома лития в химической формуле ( $Li_2FePO_4F$ ,  $Li_2FeSiO_4$  и др.);

В качестве анодных материалов, способных обеспечить повышенные энергетические характеристики отрицательных электродов активно исследуются графиты с высокой степенью кристалличности и плотностью; композиты кремний (монооксид кремния)/углерод; композиты углерод/ SnCo/C; композиты, включающие графен.

Помимо химической природы активных материалов, определяющей рабочее напряжение и емкость аккумулятора, на удельную энергию литий-ионного аккумулятора влияют размер частиц активных материалов, содержание и тип проводящих добавок, пористая структура электрода, состав, вязкость и плотность электролита, толщина сепаратора и др. В высокоэнергоемких литий-ионных аккумуляторах, в сравнении с высокомоощными аккумуляторами, возрастает доля активных материалов в суммарной массе элементов конструкции аккумулятора, что обусловлено увеличением толщины электродов, снижением их пористости, использованием более тонкого сепаратора, снижением массы токосъемников и др.

На основании анализа спецификаций ведущих производителей электродных материалов, результатов лабораторных исследований, сделан обзор характеристик основных материалов, используемых в производстве литий-ионных аккумуляторов.

## ON THE ROLE OF ELECTROLYTE IN APROTIC MG-O<sub>2</sub> BATTERY PERFORMANCE

T.K. Zakharchenko<sup>1,2</sup>, M.A. Nazarov<sup>1,2</sup>, M.V. Golubev<sup>1</sup>, A.I. Inozemtseva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory 1 bld. 3, 119991 Moscow, Russia.

<sup>2</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Kosygina Street 4, 119991 Moscow, Russia  
tkzakharchenko@gmail.com

In the last decades metal-air batteries are broadly studied owing to their highest theoretical energy density and specific capacity. Among them magnesium-air system with aprotic electrolyte provides high theoretical voltage [1] and one of the highest theoretical energy densities due to the high molar charge transferred by the magnesium cation [1]. Another benefit of Mg-O<sub>2</sub> batteries is substantially lower cost and better safety in comparison with alkali metal-O<sub>2</sub> ones. To date little is known about the nature of discharge products in Mg-O<sub>2</sub> cells, as well as their ability to decompose electrochemically at charge, that impedes further development of this type of batteries.

Here we report the study of ORR/OER on carbon surface in presence of Mg<sup>2+</sup> ions in various aprotic electrolytes (DMSO-, diglyme-, acetonitrile-, and tetramethylene sulfone-based) by cyclic voltammetry combined with XPS and EDX to probe the discharge product composition. Finally, we explore an effect of chloride addition to DMSO- and diglyme-based electrolyte solutions on the discharge voltage.

By EDX and XRD we demonstrated that in Mg-O<sub>2</sub> system on uncatalyzed carbon cathode amorphous magnesium peroxide is the main discharge product in DMSO-based electrolyte. The precipitate also comprises sulfur-containing electrolyte residues, that is consistent with XPS analysis on HOPG electrode.

Addition of chloride ions increase Mg-O<sub>2</sub> cell discharge voltage in DMSO and diglyme-based electrolytes (by decreasing Mg anode dissolution overpotential), although has no effect on the discharge capacity and does not facilitate the cell recharge. It is not possible to discharge Mg-O<sub>2</sub> cell with diglyme, TMS, and MeCN-based electrolytes to the appreciable capacity using single compartment cell, due to the Mg anode dissolution issues.

We did not observe any faradaic currents related to MgO<sub>2</sub> oxidation on glassy carbon disk electrodes even in solvents with a high anodic oxidation limit. However, depassivation of the electrode surface occurs upon electrolyte oxidation in all studied solvents, probably due to disruption of the carbon electrode surface. In DMSO-based electrolyte at partially passivated electrode it was possible to resolve reduction of oxygen to superoxide and superoxide to peroxide. The current of second electron transfer, analogous to Li-O<sub>2</sub> system, decreases much faster than the first one, however, MgO<sub>2</sub> can be also formed by disproportionation reaction.

We conclude that for proper operation of Mg-O<sub>2</sub> system the electrolyte composition should be optimized in several ways. DMSO solvent, although providing discharge capacity comparable to Li-O<sub>2</sub> system, is unstable during Mg-O<sub>2</sub> battery discharge. Therefore, screening of a stable electrolyte enabling good ORR performance and high solubility of magnesium salts is necessary. Additionally, charge mediators for MgO<sub>2</sub> oxidation [2] are crucial to enable the recharge process, as well as the electrolyte additives which reduce Mg dissolution overpotential.

The work was financed by Russian Science Foundation (project 22-23-20089).

1. Z. Liang, Y. Lu, Mechanistic Understanding of Oxygen Electrodes in Rechargeable Multivalent Metal-Oxygen Batteries, Batter Supercaps. 4 (2021) 1588–1598.

2. Q. Dong, X. Yao, J. Luo, X. Zhang, H. Hwang, D. Wang, Enabling rechargeable non-aqueous Mg–O<sub>2</sub> battery operations with dual redox mediators, Chem Commun. 52 (2016) 13753–13756.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ  
ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
КАТОДОВ, ДОПИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ**

**М.А. Каменский, Ф.С. Волков, А.И. Волков, Е.Г. Толстопятова, С.Н. Елисеева,  
В.В. Кондратьев**

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034  
kamenskiim689@gmail.com

Среди различных пост-литиевых источников тока, активно исследуемых в настоящее время рядом научных групп, интерес представляют водные цинк-ионные аккумуляторы (ЦИА), которые обладают рядом преимуществ: возможность использовать водные электролиты, доступность активных компонентов, высокая удельная емкость металлического цинкового анода (820 мАч·г<sup>-1</sup>). Несмотря на низкое напряжение их рассматривают как возможные безопасные и экономичные накопители электроэнергии.

Наиболее привлекательными катодными материалами для водных ЦИА с точки зрения достижения максимальной емкости являются оксиды ванадия, в частности, оксид ванадия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (теоретическая емкость 589 мАч·г<sup>-1</sup> для перехода V<sup>+5</sup> – V<sup>+3</sup>). Кроме того, оксид ванадия (V) обладает слоистой структурой, в которой слои стабилизируются посредством слабых сил Ван-дер-Ваальса и постепенно разрушаются при многократной инъекции ионов Zn<sup>2+</sup>. Кроме того, для V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> также наблюдается постепенное растворение оксида в электролите, что приводит к неудовлетворительным характеристикам материалов при продолжительном циклировании [1].

Среди стратегий по улучшению катодных материалов на основе оксида ванадия большую популярность приобрело допирование оксида ионами чужеродных гетеровалентных ионов металлов, чему посвящено большое количество работ [2]. Эта стратегия основана на особенности слоистых структур оксидов ванадия увеличивать межслоевые расстояния «материала-хозяина» за счет его допирования ионами чужеродных металлов или/и молекулами органических веществ при синтезе. При этом, как правило, целостность кристаллической структуры слоистого оксида сохраняется, и происходит лишь обратимое увеличение линейных размеров кристалла в направлении, перпендикулярном плоскости слоев. Добавление чужеродных ионов, вызывает деформации в кристаллической решетке исходного оксида, «встраивание» катиона-допанта в межслоевые расстояния, за счет чего происходит увеличение межслоевых расстояний на несколько ангстремов. Кроме того, образование более прочных связей между ионом-допантом и кислородом структуры позволяет стабилизировать структуру оксида, заметно уменьшая его растворение в электролите и улучшая циклируемость в различных режимах.

В данной работе нами были исследованы ряд оксидов ванадия, допированных катионами с разным зарядом (Na<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>) и сопоставлены их электрохимические свойства. Все материалы были получены гидротермальным методом из растворов, содержащих растворенный оксид ванадия и примесь соответствующего иона.

Полученные порошки были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии.

Электрохимические свойства катодных материалов были исследованы в макетах водных цинк-ионных аккумуляторов против металлического цинка в водном растворе 3 М ZnSO<sub>4</sub> методами гальваностатического заряд/разряда и циклической вольтамперометрии. Было установлено, что вне зависимости от катиона-допанта отсутствует период «электрохимической активации» катодного материала, наблюдаемый для немодифицированного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Наибольшая величина удельной емкости при низкой плотности тока (0.3 А·г<sup>-1</sup>) наблюдается для Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (≈ 400 мАч·г<sup>-1</sup>), в то время как для допированных алюминием и кобальтом материалов емкости составили 350 и 300 мАч·г<sup>-1</sup>, соответственно. Напротив, наивысшая циклическая стабильность наблюдалась для Al<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (≈ 90% при токе 1 А·г<sup>-1</sup>), в то время как для материалов, допированных натрием и кобальтом, наблюдалось резкое падение емкости на первых циклах на 15 – 20% с последующей стабилизацией. Подобные зависимости могут быть обусловлены следующими эффектами: прочными связями Al–O, которые стабилизируют материал и ингибируют его растворение, в то время как присутствие иона натрия в межслоевом пространстве облегчает диффузию ионов Zn<sup>2+</sup>.

Авторы выражают благодарности ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии», и «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

1. V. Mathew, B. Sambandam, S. Kim, S. Kim, S. Park, S. Lee, M.H. Alfaruqi, V. Soundharrajan, S. Islam, D.Y. Putro, J.-Y. Hwang, Y.-K. Sun, J. Kim, Manganese and Vanadium Oxide Cathodes for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries: A Focused View on Performance, Mechanism, and Developments, ACS Energy Lett., vol. 5, 2020, pp. 2376–2400.
2. X. Chen, H. Zhang, J.-H. Liu, Y. Gao, X. Cao, C. Zhan, Y. Wang, S. Wang, S.-L. Chou, S.-X. Dou, D. Cao, Vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and challenges, Energy Storage Mater., vol. 50, 2022, pp. 21–46.

### ***ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕДОКС-СИСТЕМ ДЛЯ КРУПНОМАСШТАБНОГО НАКОПЛЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ***

**И. А. Казаринов<sup>1</sup>, Д. Е. Воронков<sup>1</sup>, В. В. Олискевич<sup>2</sup>, А. Ю. Абрамов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»  
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83

<sup>2</sup>ООО «Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий»  
410005, Россия, Саратов, ул. Б. Садовая, 239  
e-mail: kazarinovia@mail.ru

Замена энергии ископаемого топлива возобновляемыми источниками энергии в настоящее время увеличивается, поскольку стоимость энергии солнца и ветра быстро снижается [1]. Однако, их широкому распространению мешает внутренняя прерывистость возобновляемых источников энергии. Безопасное, недорогое, эффективное и масштабируемое хранилище энергии может решить эту проблему.

Доступен ряд вариантов накопления энергии, таких как насос с гидроприводом, маховики, сжатый воздух, суперконденсаторы, твердоэлектродные батареи, водородный цикл и окислительно-восстановительным проточные батареи, т. н. редокс-проточные батареи.

Технология проточных редокс-батарей (redox-flow battery) (RFB) известна с 1970-ых годов. Низкие их удельные характеристики в течение длительного периода существенно сдерживали интерес к ним. Практический интерес возник в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием альтернативной энергетики (солнечной, ветровой) и регулированием пиковых нагрузок в промышленных электрических цепях. Оказалось, что крупномасштабные накопители энергии для компенсации колебаний выработки энергии солнцем и ветром, для снижения пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях, для систем обеспечения электроэнергией крупных домохозяйств выгоднее реализовывать на проточных редокс-батареях. Также возможно их применение в качестве электроустановок на транспорте.

Основными преимуществами RFB являются, во-первых, они легко масштабируются, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях дешевая (табл. 1).

Таблица 1– Сравнительный анализ электрохимических технологий аккумулирования электроэнергии

Электрохимическая система	Срок службы, лет	Кол-во заряд-разрядных циклов	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг	Стоимость, USD/кВт·ч
Pb PbO <sub>2</sub>	3-5	500-800	25-35	0.003-0.35	100-500
Ni-Cd	10	2000	40-60	0.01-0.7	400-1000
Li-ion		6000	110-180	0.3-3	700-5000
Суперконденсаторы	20	1 млн	2-5	5-10	16000-25000
Проточные батареи (V V)	20	20000	20-40	высокая	400-700
Проточные батареи (орган.)	>10	>10000	35-50	неогран.	100-200

В настоящее время коммерческого применения достигли три электрохимические системы: V|V (Golden Energy Fuel Cell, Prudent Energy, Cellstrom Power) [3], Fe|Cr (Deeya Energy) [4] и Zn|Br (Premium Power) [5]. Наибольшее распространение получила только ванадиевая редокс-проточная батарея, изобретенная в 1984 году Skyllas-Kazacos и его коллегами из Университета Нового Южного Уэльса, Австралия.

Однако, в связи с расширением сферы практического использования проточных батарей, в последние годы исследователи продолжают работать над повышением экономической эффективности проточных батарей, над поиском более эффективных редокс-систем [2]. Одним из таких направлений является использование более дешевых окислительно-восстановительных систем органической природы, в частности, хинона и его аналогов.

Для перечисленных выше приложений проточных батарей емкость на килограмм не так важна, как емкость на доллар. Оценочные расчеты показывают, что даже самые дешевые ванадиевые батареи стоят сегодня не менее \$350 на кВт·ч емкости, в то время как для широкого внедрения цена должна упасть до \$100 за кВт·ч. Улучшение технологии производства собственно ванадиевых батарей вряд ли поможет: только сам

ванадий стоит \$81 на кВт·ч, то есть, как ни совершенствуй технологию, аккумулятор в комплекте будет всегда дороже.

Поэтому дальнейшее совершенствование проточных батарей связано с переходом на редокс-системы органической природы, в частности, на хинон/гидрохиноновую окислительно-восстановительную систему. От ванадиевых батарей новую хиноновую проточную батарею отличает дешевизна компонентов: хинон распространен как в живой природе, так и в сырой нефти, отчего дешевле ванадия. На сам хинон приходится лишь \$27 на кВт·ч емкости батареи, что ровно втрое меньше, чем для основного компонента ванадиевого редокс-аккумулятора. Следовательно, у такой или подобной батареи есть все шансы уложиться в прокрустовы \$100 за кВт·час, установленные в качестве ориентира энергетиками.

Очень важным также является то, что хинон-гидрохиноновая реакция протекает примерно в тысячу раз быстрее, чем процессы восстановления и окисления ванадия. А это позволяет значительно увеличить мощность проточных батарей: заряжать и разряжать такую батарею куда оперативнее ванадиевого варианта и, в конечном счете, добиться существенно более стабильных параметров работы сети при той же номинальной емкости накопителей.

В представленном докладе рассмотрен принцип работы редокс-проточных батарей, проанализированы системы, которые в настоящее время достигли коммерческого применения и проведен обзор научных работ в области создания проточных редокс-батарей на основе перспективных органических и органо-неорганических систем.

1. Obama, B. The irreversible momentum of clean energy / B. Obama // Science. - 2017. - Vol. 355. - P. 126-129.
2. Huskinson, B. A high power density, high efficiency hydrogen-chlorine regenerative fuel cell with a low precious metal content catalyst / B. Huskinson, J. Rugolo, S. R. Mondal, M. J. Aziz // Energy Environ. - 2012. - Vol. 5. - P. 8690-8698.
3. Zhou, L. Performance of a vanadium redox flow battery with a VANADion membrane / L. Zhou, T. S. Zhao, L. An, Y. K. Zeng, X. B. Zhu // Applied Energy. - 2016. - Vol. 180, № 15. - P. 353-359.
4. Zeng, Y. H. The effects of design parameters on the charge-discharge performance of iron-chromium redox flow batteries / Y. H. Zeng, T. S. Zhao, X. L. Zhou, L. Zeng, L. Wei // Appl. Energy. - 2016. - Vol. 182, № 15. - P. 204-209.
5. Yang, J. H. Effect of a surface active agent on performance of zinc/bromine redox flow batteries: improvement in current efficiency and system stability / J. H. Yang, H. S. Yang, H. W. Ra, J. Shim, J. Jeon // Journal of Power Sources. - 2015. - Vol. 275. - P. 294-297.



## ***ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТОКОПРОВОДЯЩЕЙ ДОБАВКИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИА***

**К.Э. Киреев<sup>1</sup>, Л.С. Полякова<sup>1</sup>, Д.В. Агафонов<sup>1</sup>, Ю.В. Сурувикин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт  
(Технический Университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск  
sadakozvonok@gmail.com

Одним из приоритетных направлений развития литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является увеличение удельной мощности и плотности энергии готовой батареи. Кроме поиска новых анодных и катодных материалов с улучшенными емкостными характеристиками, важную роль играет регулирование состава электродных масс.

Классическим соотношением, разработанным еще в конце XX века для первых промышленных ЛИА, считается 80:10:10 (активный материал: ацетиленовая сажа: полимерное связующее поливинилиденфторид) [1]. В некоторых современных аккумуляторах удается увеличить содержание активного материала до 90%, за счет внедрения новых связующих материалов и токопроводящих добавок.

Если полностью исключить связующее на практике проблематично, то отказаться от использования токопроводящей добавки вполне возможно. Существенный прогресс в данном направлении был достигнут с распространением углеродных нанотрубок. Установлено, что всего 0,01% нанотрубок в составе электродной массы позволяет получить ЛИА сопоставимые по характеристикам с классическими составами [2]. Однако, повсеместный переход к использованию нанотрубок пока невозможен по причине значительных экономических издержек, возникающих в процессе их производства.

В связи с этим, интерес для исследований в данном направлении могут представлять нанокompозиты на основе технического углерода (ТУ), которые имеют относительно высокую собственную электропроводность, за счет самого ТУ, а также особенностей расположения обрывков графеноподобных слоев пиролитического углерода (ПМ) на поверхности нанокompозита, обеспечивающих равномерный контакт между частицами [2]. Данные материалы относятся к соединениям с  $SP^2$  гибридизацией атомов углерода и могут быть использованы для ЛИА в качестве анодных.

Целью данной работы является изучение влияния токопроводящей добавки на электрохимические характеристики анодных масс на основе нанокompозитов, состоящих из различных марок ТУ и максимально возможного содержания ПМ для каждой соответствующей марки.

Для изучения электрохимических характеристик материалов были собраны два типа макетов литий-ионных аккумуляторов на основе серийных корпусов CR2032:

(I) Электродная масса изготавливалась в соотношении 87:5:8 (активный материал: сажа Super P: полимерное связующее PVDF).

(II) Из электродной массы полностью удалялся Super P, и таким образом, соотношение активного материала и PVDF составляло 92:8.

Для всех измерений использовался электролит следующего состава: 1M LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат: диэтилкарбонат 1:1 (в массовом соотношении). Гальваностатическое циклирование проводилось током 200 мкА в диапазоне потенциалов 0.01-3 (В).

Основные характеристики исследуемых материалов представлены в таблице 1. Диаметры частиц в грануле для используемых марок ТУ соотносятся как:  $D_{ч\ TU1} \approx D_{ч\ TU2} \gg D_{ч\ TU5}$ .

Таблица 1 – Характеристики исследуемых материалов

Материал	Состав	Тип макета ЛИА	$Q_{необр}$ , МА·ч/г	$Q_{обр}$ , МА·ч/г
ЛСП-6	ТУ1+ПМ300%	I	873	364
		II	381	186
ЛСП-12	ТУ2+ПМ130%	I	417	245
		II	310	207
ЛСП-19	ТУ5+ПМ930%	I	579	162
		II	420	161

Исходя из полученных данных, заметно, что у материала, содержащего ТУ 5 емкость не зависит от содержания дополнительной токопроводящей добавки в электродной массе, в отличие от других представленных марок ТУ. Можно предположить, что такой эффект достигается за счет большего количества слоев пиролитического углерода. Также можно отметить, что для всех материалов необратимая емкость выше при использовании Super P.

1. Gulbinska, M. K. Lithium-ion Battery Materials and Engineering Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective/ M. K. Gulbinska. – N.Y.: Springer, 2014. – 205 p.
2. Суrowикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В., Сырьева А.В. Термогазохимическая модификация технического углерода: структура и свойства // Технологическое горение: коллективная монография / Под общ. ред. акад. С.М. Алдошина, чл.- корр. РАН М.И. Алымова. Гл. 8. М.: Изд-во РАН, 2018. С. 191.

### ***ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФОСФИДА ГЕРМАНИЯ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ***

**Е.В. Ковтушенко, С.А. Ли, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071 Москва, Россия  
jeny4880523@gmail.com

Интерес к разработке альтернативы литий-ионным аккумуляторам растет с каждым годом. Самым популярным и перспективным приемником является натрий-ионный аккумулятор, основной проблемой реализации которого является подбор электродных материалов. Необходимы как новые материалы (из-за разницы в размерах ионов лития и натрия), так и новые методики для их синтеза. Это связано с тем, что высокоемкие материалы зачастую обладают довольно низкой стабильностью при циклировании, поэтому все чаще обращают внимание именно на получение наноструктур.

Фосфид германия является одним из перспективных анодных материалов, имеющий высокую удельную емкость (теоретические значения достигают 1550 мАч/г), а также способный к обратимому внедрению ионов натрия с образованием двух сплавов

$\text{Na}_y\text{Ge}$  и  $\text{Na}_z\text{P}$ , где  $(0 < y \leq 3,75)$  и  $(0 < z \leq 3)$ . В настоящей работе будет рассмотрено 4 метода синтеза, а также будут представлены результаты электрохимических исследований каждого полученного образца.

Образцы фосфида германия были получены следующими способами:

1. Методом электрохимического осаждения из водных растворов солей с добавлением источника фосфора (гипофосфит натрия) [1].
2. Методом конденсации фосфора на поверхность германиевых наноструктур, синтезированных при постоянной плотности тока [2].
3. Методом конденсации фосфора на поверхность германиевых наноструктур, синтезированных при постоянном потенциале.
4. Методом испарения-конденсации красного фосфора на поверхность порошкового германия.

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной ячейке, где в качестве рабочего электрода использовались полученные наноструктуры фосфида германия, а вспомогательный и электрод сравнения были на основе металлического натрия, накатанного на подложку из никелевой фольги. Электроды разделяли полипропиленовым сепаратором толщиной 15 мкм. В качестве электролита использовали 1 М  $\text{NaClO}_4$  в смеси пропиленкарбонат (ПК) – этиленкарбонат (ЭК) (1:1). Содержание воды в электролитах, определенное методом кулонометрического титрования по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 15 ppm. Все операции по сборке ячеек и заливке их электролитом проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона.

По полученным результатам было выявлено, что метод конденсации фосфора на поверхность германиевых наноструктур, синтезированных при постоянном потенциале, является наиболее эффективным для получения высокой удельной емкости при работе в натрий-ионном аккумуляторе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-13-00160).

1. Kulova T., Skundin A., Gavrilin I. M., Kudryashova Y., Martynova I., Svetlana A. Novikova, Binder-Free Ge-Co-P Anode Material for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries, Batteries, 8, 2022, Article 98.
2. T. Kulova, D. Gryzlov, A. Skundin, I. Gavrilin, Y. Kudryashova, N. Pokryshkin, Anode material synthesized from red phosphorus and germanium nanowires for lithium-ion and sodium-ion batterie, Int. J. Electrochem. Sci., 16, 2021, 211229.

### ***КАТИОН-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЕ (DRX) И ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ (НЕО) ОКСИДЫ/ОКСИФТОРИДЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ***

**Н.В. Косова**

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630090, Россия  
kosova@solid.nsc.ru

Литий-ионные аккумуляторы являются ключевым компонентом современных энергетических систем, обеспечивая питание различных портативных устройств, от персональной электроники до электромобилей. Поиск и оптимизация новых катодных и анодных материалов с повышенными емкостными характеристиками и ресурсом

является важной задачей. В последние несколько лет предложен новый класс материалов на основе литий-избыточных оксидов/оксифторидов с общей формулой  $\text{Li}(\text{Na})_x\text{M1}(\text{M2})_y\text{O}(\text{F})_z$  ( $\text{M1}=\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{M2}(\text{d}^0)=\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ) и разупорядоченной структурой каменной соли (disordered rock-salt oxides, DRX). Путем введения в структуру DRX высоковалентных ионов переходных металлов  $\text{TM}(\text{d}^0)$  удается увеличить содержание лития в соединении, а следовательно, и удельную емкость до 300 мАч/г. Ионы  $\text{TM}(\text{d}^0)$  повышают структурную устойчивость DRX оксидов, в то время как остальные ионы ТМ являются электрохимически активными и увеличивают электропроводность. В DRX оксидах ионы Li и ТМ с одинаковой вероятностью занимают одни и те же октаэдрические позиции в решетке, а диффузия Li происходит путем перехода от одного октаэдра к другому октаэдру через промежуточный тетраэдр (О-Т-О диффузия).

Образцы DRX получали механохимически стимулированным твердофазным синтезом [1]. Показано, что в DRX оксидах составов  $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$  основной вклад в разрядную емкость вносит редокс пара  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , в то время как в  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$  реализуется работа двух редокс пар:  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$ . Методами  $^7\text{Li}$  ЯМР, ЭПР спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что ионы Mn склонны образовывать кластеры  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ , препятствующие макродиффузии  $\text{Li}^+$ ; этому способствует присутствие ионов  $\text{Nb}^{5+}$ . Как результат, кажущийся коэффициент диффузии ионов Li понижается [2,3].

Другим перспективным классом электродных материалов являются высокоэнтропийные оксиды (high-entropy oxides, НЕО) с разупорядоченной структурой NaCl с 5 и более катионами, например,  $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ , взятыми в эквиатомном отношении. Общая концепция НЕО основана на возможности стабилизации однофазной кристаллической структуры путем увеличения конфигурационной энтропии системы. Это можно достичь, увеличив количество элементов, случайным образом распределенных в одних и тех же участках решетки. Данные соединения могут быть получены прямым механохимическим синтезом. Они являются анодными материалами; механизм циклирования – реакции превращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-73-200064.

1. Косова Н.В., Мищенко К.В., Подгорнова О.А., Семькина Д.О., Шиндров А.А. // Электрохимия, 2022, Т. 58, № 7, С. 366-372.
2. Semykina D.O., Morkhova Ye.A., Kabanov A.A., Mishchenko K.V., Slobodyuk A.B., Kirsanova M.A., Podgornova O.A., Shindrov A.A., Okhotnikov K.S., Kosova N.V.// Phys. Chem. Chem. Phys., 2022, V. 24, № 5823.
3. Mishchenko K.V., Kirsanova M.A., Slobodyuk A.B., Krinitsyna A.A., Kosova N.V., Chimica Techno Acta, 2022, V. 9(3), № 20229310.

## **ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЛИТИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОЛОВА**

**Е.В. Корбова, М.С. Липкин, В.М. Липкин, В.А. Волошин,  
Ю.Г. Москалев, Е.Ю. Чеснокова**

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия  
email: korbova\_ev@npi-tu.ru

Анодные материалы ЛИА на основе олова являются перспективными благодаря высокой теоретической удельной емкости, 994 мАч/г [1], а также простоты получения и низкой себестоимости. Известны группы анодных материалов на основе олова в виде электроосажденных одно и двухкомпонентных покрытий с никелем, а также получаемых из наноразмерных оксидов олова. Общеизвестной проблемой применения анодных материалов на основе олова является значительное увеличение объема элементарной ячейки структуры олово-литиевых интерметаллидов, что значительно ограничивает ресурс материала вследствие его растрескивания и осыпания. Компенсация такого расширения может быть связана с применением смесей порошков олова и его соединений с графитом, применение специально подобранных эластичных связующих или соответствующих матриц, а также криогенная обработка ультрадисперсного оловянного порошка с получением  $\beta$ -фазы, подверженной эффекту расширения в значительно меньшей степени.

Перспективным направлением совершенствования электродных материалов ЛИА на основе олова является применение капсулированных ультрадисперсных порошков, оболочку которых формируют полиэтиленгликолевые пленки, образующиеся в процессах получения порошков олова из ионной жидкости холин хлорид – этиленгликоль и водно-этиленгликолевых электролитов. Капсулирующая оболочка препятствует соинтеркаляции компонентов электролита, благодаря чему эффект расширения значительно уменьшается. Электроды, полученные по традиционной технологии со связующим PVDF в NMP, характеризовались стабильной при циклировании удельной емкостью 817 мАч/г [2]. В смесях с графитом эти порошки увеличивали удельную емкость на 14-30%. Свойства ультрадисперсных порошков олова, их гранулометрический состав и состав поверхности изменяются за счет их получения в процессах импульсного электролиза из анодно синтезируемых электролитов на виброэлектродах. Электроды из порошков, получаемых в этих процессах, были также стабильны при циклировании с удельной емкостью на уровне 400-600 мАч/г [3].

Процессы отделения и сушки получаемых электролитических порошков значительно влияют на состав поверхности порошков за счет образования на поверхности частиц оксидных слоев, снижающих электропроводность материала. Поскольку гальванические покрытия оловом также проявляют высокую активность как анодные материалы, были исследованы композиционные покрытия олово - электролитический порошок олова. Такие покрытия имеют высокоразвитую пористую структуру, образуемую границами частиц порошка, включенных в покрытие и кристаллитами покрытия. В образующейся системе пор формируются дополнительные возможности внедрения лития, вследствие чего становится возможным превышение удельной емкости над теоретической на уровне свыше 1200 мАч/г [4].

Для получения композиционных покрытий были применены электролиты, в которых получали порошки. Такие электролиты в процессе получения порошка представляют собой суспензии, то есть готовые электролиты для нанесения

композиционных покрытий. Преимуществом таких покрытий является максимальная дисперсность порошков, не увеличивающаяся в результате агломерации при отделении и сушке. В результате удельная емкость композиционных анодов ЛИА системы олово-ультрадисперсный порошок олова достигала 600-800 мАч/г, но с выраженной тенденцией снижения удельной емкости при циклировании.

Стабилизации удельной емкости при циклировании способствует применение гель-полимерного электролита с полимерной матрицей на основе PVDF, наносимой на поверхность композиционного электрода. Полимерная матрица имеет развитую систему пор, которую пропитывает жидкий электролит и одновременно способствует компенсации расширения электрода при циклировании. В системе композиционный электрод-гель-полимерный электролит достигается не только стабилизация удельной емкости при циклировании, но и ее возрастание от начальной 400 до 650 мАч/г к 30-му циклу.

Композиционные покрытия олово-ультрадисперсный порошок олова могут служить основой новых катодных материалов, состоящих из тонкослойного покрытия оксидом вольфрама, наносимого методом катодного осаждения из пероксивольфрамовой кислоты и подложки, композиционного покрытия. Катодное внедрение лития в оксид вольфрама, происходящее при потенциалах 1.8-2 В относительно литиевого электрода обеспечивает удельную емкость такого катода 228 мАч/г, что создает перспективы создания систем ЛИА со средним разрядным напряжением 2 В, сочетающим высокую удельную емкость подложки с ресурсной устойчивостью оксидно-вольфрамового покрытия.

Перспективными анодными материалами на основе олова являются композиционные покрытия олово-наноразмерный диоксид кремния и олово – карбид кремния, получаемые из щелочных стannитных электролитов в результате хорошо изученных технологий электроосаждения композиционных покрытий.

Способ получения композиционных покрытий на основе олова является новой технологической основой получения электродов ЛИА, заключающейся в нанесении композиционного покрытия и полимерной матрицы в гальванической линии непрерывно движущейся в серии последовательных ванн ленте токоотвода и последующих операциях сборки и заливки. Эта технология исключает сложные и трудоемкие операции смешивания, сушки, прокатки и дает в перспективе определенные технологические и производственные преимущества.

1. А. Г. Морачевский / Термодинамические свойства и электрохимические исследования сплавов систем литий-олово // Журнал прикладной химии - 2015. Т. 88. Вып. 7 - С. 993-1012.
2. Липкин М.С., Липкин В.М., Липкина Т.В., Корбова Е.В., Волошин В.А., Липлявка М.В., Москалев Ю.Г., Семенкова А.В. / Выбор режимов получения электролитических порошков олова для применения в литий-ионных аккумуляторах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки - 2021. - № 4. - С. 77-82.
3. Заявка № 2022122979/07(049187) Российская Федерация МПК Н01М 4/36 (2006.01), Н01М 4/139 (2010.01). Способ изготовления анода литий-ионного аккумулятора на основе олова / Липкин В.М., Липкин М.С., Корбова Е.В., Волошин В.А.; заявление 26.08.2022 г.
4. Корбова Е.В., Липкин В.М., Липкин М.С., Волошин В.А. / Применение композиционных покрытий олово - порошок олова в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки - 2022. - № 4. - С. 70-76.

## **НАТРИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

**Ю.О. Кудряшова, И.М. Гаврилин, Д.Ю. Грызлов, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект, 31 корп. 4, Москва, 119071, Россия  
Yulia.kudryashova@mail.ru

Недавно было показано, что наноструктурные материалы на основе германия могут конкурировать с твердым углеродом при использовании их в качестве отрицательных электродов (анодов) натрий-ионных аккумуляторов [1]. Электроды из германиевых нанопроволок продемонстрировали удельную емкость по обратимому внедрению натрия около 590 мАч/г, что вдвое больше емкости твердого углерода. Материалы на основе фосфида германия характеризуются еще большей емкостью при взаимодействии с натрием – около 1000 мАч/г [2]. В настоящей работе предлагаются новые электрохимические системы для натрий-ионного аккумулятора с анодами на основе германия и фосфида германия, обладающие улучшенными характеристиками.

Германиевые аноды были изготовлены электролизом водного раствора  $\text{GeO}_2$  с использованием титановой подложки с затравками индия [1]. Аноды на основе GeP получали методом испарения-конденсации красного фосфора при температуре 750 °С на поверхность германиевых нанопроволок, выращенных на титановой подложке [2]. Активный материал положительного электрода (катода), а именно  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ , был получен по методике, которая заключалась в растворении в этиленгликоле  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и лимонной кислоты в молярном соотношении 1:1:2 с последующим нагревом, приводящим к образованию полимерной матрицы, препятствующей росту частиц, и отжигом на воздухе (300 °С) и в атмосфере аргона (600 °С). Для получения допированных марганцем материалов в смесь исходных реагентов добавляли соответствующее количество  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  вместо нитрата железа.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что образец  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$  является однофазным, кристаллическая фаза соответствует структуре маричита пространственной группы Pnma. Размер областей когерентного рассеяния, рассчитанный по данным РФА, составляет ~40 нм. По данным электронной микроскопии  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  представляет собой агломерированные частицы размером 100 нм с равномерным распределением Na, Fe, Mn и P. Массовое содержание углерода в полученных композитах составляло 14–16 мас. %.

Германиевый анод представлял собой массив кристаллических нанопроволок диаметром около 20 нм. Аноды на основе GeP представляли собой пластинки толщиной около 100 нм.

Разрядная емкость электрода из  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$  на первом цикле составила 142 мАч/г и практически не уменьшалась в процессе циклирования. Разрядная (анодная) емкость германия и фосфида германия составляли около 500 и 1300 мАч/г, соответственно. Средние разрядные потенциалы для  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ , германия и фосфида германия составили около 2.6, 0.6 и 1.5 В, соответственно.

Лабораторные макеты натрий-ионных аккумуляторов номинальной емкостью около 0.85 мАч содержали один положительный и один отрицательный электрод, разделенные сепаратором. Площадь поверхности каждого электрода составляла 6 см<sup>2</sup>. Загрузка активных материалов на 1 см<sup>2</sup> составила 1.0 мг для  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ , 0.23 мг для германия и 0.1 мг для GeP. Среднее напряжение разряда натрий-ионного

аккумулятора системы “ $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{Ge}$ ” оказалось около 2 В. Среднее напряжение разряда натрий-ионного аккумулятора системы “ $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{GeP}$ ” оказалось около 1.1 В.

Разрядная емкость аккумуляторов составила около 0.73 мАч (85% от номинальной емкости). Деграция при циклировании составляла около 0.15% за цикл.

Теоретическая удельная емкость натрий-ионных аккумуляторов системы « $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{Ge}$ » и « $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{GeP}$ » в пересчете на массу активных материалов составила около 110 и 130 Ач/кг, соответственно. Теоретическая удельная энергия натрий-ионных аккумуляторов системы « $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{Ge}$ » и « $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{GeP}$ » в пересчете на массу активных материалов составила около 220 и 130 Втч/кг, соответственно.

Таким образом, среди двух предлагаемых новых электрохимических систем натрий-ионного аккумулятора систему « $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{Ge}$ » можно рассматривать как перспективную основу для существенного усовершенствования натрий-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-13-00160.

1. I.M. Gavrilin, V.A. Smolyaninov, A.A. Dronov, S.A. Gavrilov, A.Yu. Trifonov, T.L. Kulova, A.A. Kuz'mina, A.M. Skundin, Electrochemical insertion of sodium into nanostructured materials based on germanium, *Mendeleev Commun*, – 28, – 2018. P. 659-660.
2. T. Kulova, D. Gryzlov, A. Skundin, I. Gavrilin, Y. Kudryashova, N. Pokryshkin, Anode Material Synthesized from Red Phosphorus and Germanium Nanowires for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries, *International Journal of Electrochemical Science*, – V. 16, – 2021, P. 211-229.

### ***ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ***

**Е.В. Кузьмина, А.Р. Юсупова, Д.В. Колосницын, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын**

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, пр. Октября, 69, Уфа, 450004, Россия  
kuzmina@anrb.ru

Теоретическая удельная энергия электрохимической системы Li-S - 2600 Втч/кг. Обычно удельная энергия аккумуляторов составляет порядка 25-30 % от удельной энергии электрохимической системы. Исходя из этого, ожидаемая удельная энергия литий-серных аккумуляторов (ЛСА) должна быть 650-800 Втч/кг. Однако удельная энергия лучших образцов прототипов литий-серных аккумуляторов достигает только 350-400 Втч/кг. Более низкие значения достигнутой удельной энергии обусловлены необходимостью использования большого количества электролита, затрачиваемого на сольватацию образующихся полисульфидов лития – промежуточных продуктов электрохимического восстановления серы и окисления сульфида лития.

При электрохимическом восстановлении серы образуются полисульфиды лития, которые растворяются в электролитах, что сопровождается связыванием молекул растворителя электролитного раствора в сольватных оболочках катионов лития молекул полисульфидов. Для полного электрохимического восстановления серы в ЛСА



электролита должно быть достаточно для сольватации образующихся полисульфидов лития. Образующиеся сольваты полисульфидов лития должны обладать высокой ионной электропроводностью и при этом содержать минимальное количество молекул растворителя в сольватной оболочке катионов лития. Оптимизация состава сольватов полисульфидов лития, образующихся при электрохимическом восстановлении серы, может позволить увеличить глубину электрохимического восстановления серы.

Количество электролита, необходимого для полного электрохимического восстановления серы, может быть уменьшено, если одна молекула растворителя будет занимать несколько мест в сольватной оболочке катионов лития, а также в сольватацию катиона лития будут вступать все атомы серы, входящие в состав полисульфидных анионов. Более того, желательно, чтобы молекулы растворителей и полисульфидные анионы выступали в качестве мостиковых лигандов, т.е. одновременно взаимодействовали с несколькими катионами лития.

Перспективным растворителем для электролитов ЛСА является сульфолан. Молекула сульфолана содержит два атома кислорода, которые могут координироваться с катионом лития. Однако вследствие стерических затруднений бидентатное связывание молекул сульфолана одним катионом лития не происходит. Однако сульфолан может выступать в качестве мостикового лиганда.

В представленной работе суммированы результаты исследований методом молекулярной динамики строения и свойств электролитных систем ЛСА, включающих сульфолан, перхлорат лития и полисульфиды лития различной размерности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (совместный проект с Государственным фондом естественных наук Китая, NSFC), проект RSF-NSFC №21-43-00006).

### ***ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СК ДЭС***

**Р.М. Кутлимуратов<sup>1</sup>, А. Р. Кузнецова<sup>1</sup>, Д.А. Хромин<sup>1</sup>, Д. В. Агафонов<sup>1</sup>, Ю. В. Суровикин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия

<sup>2</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск

ruslan.kutlimuratoff@yandex.ru

Активированный уголь (АУ) широко используется в качестве электродного материала для суперконденсаторов на основе двойного электрического слоя (СК ДЭС), поскольку обладает высокой электрической проводимостью и большой площадью поверхности [1]. Однако, в процессе синтеза АУ отсутствует контроль над поверхностно-активными группами (ПАГ), морфологией и структурой материала, что в дальнейшем влияет на электрохимические характеристики.

Альтернативой АУ может послужить технический углерод (ТУ), в настоящее время используемый только как электропроводящая добавка. ТУ представляет собой материал, изготовленный при высокотемпературном термоокислительном пиролизе жидких углеводородов каменноугольного и нефтяного происхождения или печном процессе. Значения площади поверхности по БЭТ у ТУ могут достигать 1500 м<sup>2</sup>/г, а проводимость варьируется в диапазоне от 10<sup>-1</sup> до 10<sup>2</sup> См<sup>-1</sup> [2].

При синтезе нанокпозиционных материалов на основе ТУ могут проводиться различные термогазохимические (физико-химические) процессы модификации, изменяющие структуру, что, в свою очередь, отражается на итоговых свойствах частиц.

В работе рассматривались ёмкостные характеристики и электрохимическое поведение серии материалов на основе технического углерода, синтезированные в Институте проблем переработки углеводородов (Россия, г. Омск). В таблице 1 представлены следующие параметры материалов: удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ и состав.

Таблица 1 – Параметры исследуемых материалов

МАТЕРИАЛ	S по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	СОСТАВ, %		
		ТУ	ПМ	ТОМ
СП4	1453	100	40	70
СП5	1196	100	40	50
СП6	1015	100	80	50
СП7	1266	100	80	70
СП11	747	100	40	25

\*ПМ – пироуглеродная матрица, ТОМ – термоокислительная модификация.

Вышеперечисленные материалы были исследованы методом циклической вольтамперометрии и далее соотнесены с составом наноккомпозитов (Рис. 1),

Вольтамперные зависимости были получены в потенциостатическом режиме. Измерение проводилось при скорости развёртки 5 мВ/с.

Можно заметить (рис.1), что увеличение ТОМ способствует росту удельной ёмкости. Процесс термоокисления сопровождается образованием на поверхности углеродного материала различных функциональных групп, в том числе кислородсодержащих. Предполагается, что данные группы способствуют адсорбции большего количества ионов, следовательно, увеличению удельной ёмкости [2].

С увеличением ПМ ёмкость падает. Данное явление связано с самой функцией ПМ. Чем больше её процентное содержание, тем больше слоёв пироуглерода на частице ТУ, тем плотнее она держится, что в свою очередь даёт больший циклический ресурс и стабильную работу [2]. Однако при такой плотной компоновке, ионам сложнее адсорбироваться на поверхности ТУ, что непосредственно ведёт к уменьшению ёмкостных характеристик.

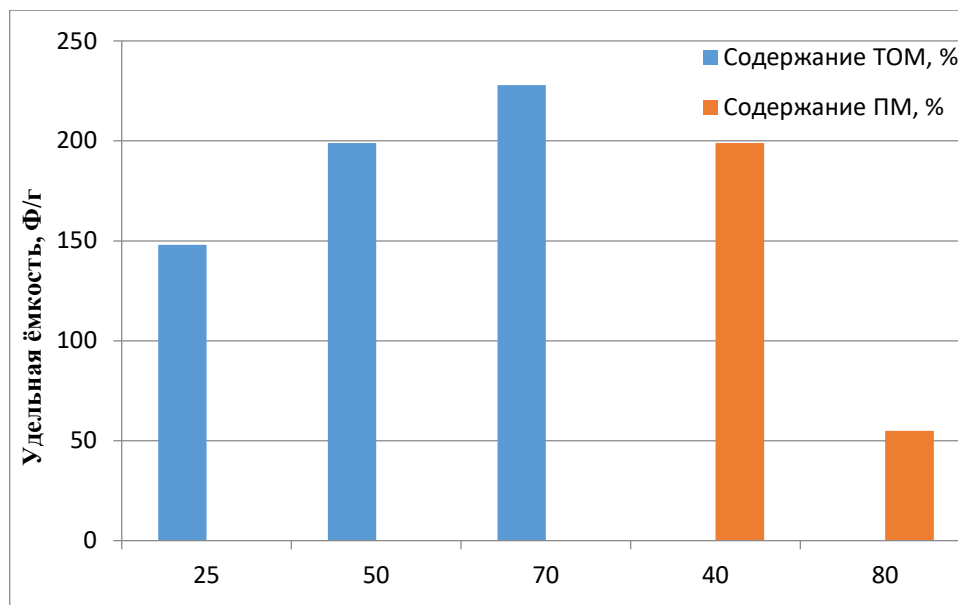


Рисунок 1 – Зависимость удельных емкостей от содержания модификаций

Таким образом, высокие емкостные характеристики, развитая удельная поверхность и возможность контроля поверхности в процессе синтеза делают нанокompозиты на основе ТУ перспективным материалом.

1. Conway, В.Е. Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications/ В.Е. Conway - New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. – P. 20-698.
2. Суrowикин, Ю. В., Шайтанов, А. Г., Резанов, И. Г., Сырьева, А. В. Термогазохимическая Модификация Технического Углерода – Структура и Свойства / Ю. В. Суrowикин, А. Г. Шайтанов, И. Г. Резанов, А. В. Сырьева. – г. Омск, Россия: Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 2013-2020. – 1-23 стр.

## ***NIО/C КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА***

**А.М. Леонова, Н.М. Леонова, О.А. Баширов, А.В. Суздальцев**

Уральский федеральный университет, Мира, 28, Екатеринбург, 620002, Россия  
a.m.leonova@urfu.ru

Благодаря высокой удельной мощности литий-ионные источники тока (ЛИИТ) являются широко востребованными в электронике, электротранспорте, беспилотных летающих объектах и оборудовании, размещенном в удаленных от электроснабжения местах. В качестве анодного материала в ЛИИТ обычно используется графит из-за его низкой стоимости и стабильной работы в течение нескольких тысяч циклирования. Однако низкая теоретическая емкость (370 мАч/г) [1] не может удовлетворять требованиям следующих поколений ЛИИТ. NiO является конкурентоспособным анодным материалом из-за его высокой теоретической емкости (718 мАч/г) [1]. Он широко распространен в природе и имеет низкую стоимость. К сожалению, данный материал обладает плохой циклической стабильностью, а также увеличением объема в процессе заряда при циклировании, что приводит к деградации материала. Решением

данных проблем является использование субмикронного или наноразмерного NiO, а также применение композитов NiO/C для достижения циклической стабильности, однако, количество углерода может существенно снизить общую объемную емкость [2].

В данной работе был синтезирован субмикронный NiO и исследованы его емкостные характеристики в качестве анодного материала в ЛИИТ.

NiO получали термическим разложением  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при  $500^\circ\text{C}$  в течение 5 часов на воздухе. Морфологию и элементный состав изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4.

На рисунке 1 приведена микрофотография полученного образца NiO, представленного сферическими частицами диаметром от 0.4 до 1.1 мкм.

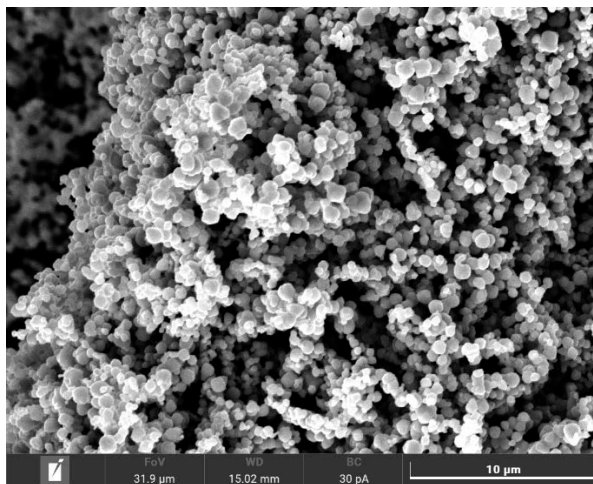


Рисунок 1 – Микрофотография NiO, синтезированного термическим способом

Для определения его электрохимических характеристик при циклировании была приготовлена анодная паста в виде суспензии в составе 75 мас.% NiO, 15 мас. % C и 10 мас. % PVdF. Пасту наносили на сетку из нержавеющей стали, сушили под вакуумом в течение 12 часов при температуре  $120^\circ\text{C}$ . Далее проводили сборку полуячейки в перчаточном боксе в инертной атмосфере. В качестве рабочего электрода использовали пасту на основе NiO, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода – литиевую фольгу. В качестве электролита применяли  $\text{LiPF}_6$ , растворенный в смеси DMC-DEC-EC. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата Zive-SP5.

На рисунке 2 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) и гальваностатические зарядно-разрядные кривые, характеризующие кинетику и механизм первых 6 циклов литирования-делитирования исследуемого материала.

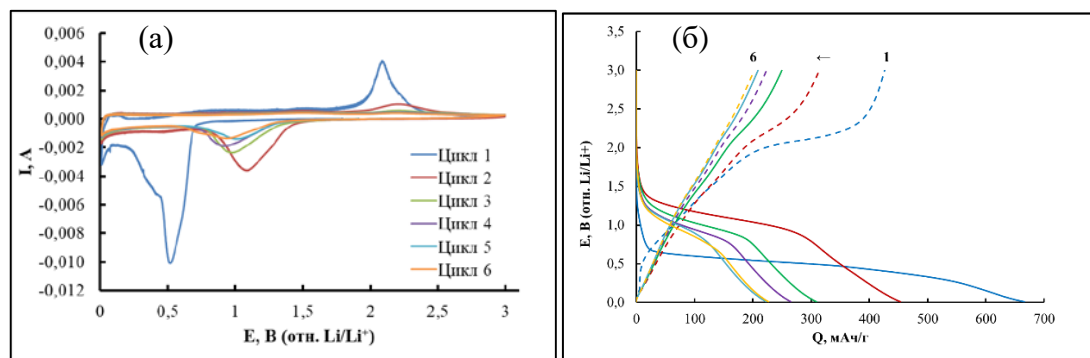
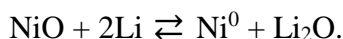
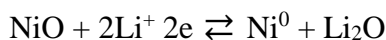


Рисунок 2 – Первые 6 циклов ЦВА при скорости сканирования  $0,1 \text{ мВ/с}$  (а), гальваностатические зарядно-разрядные кривые (б)

В первом цикле ЦВА катодный и анодный пики при потенциале 0,5 и 2,3 В (отн. Li/Li<sup>+</sup>), соответственно, связаны с окислительно-восстановительными реакциями [3]:



На последующих циклах наблюдается смещение катодных/анодных пиков, что может быть связано с резким увеличением расхода лития или изменением текстуры NiO во время первого литирования.

Плато заряда/разряда в первом цикле (рисунок 2б) при 0,5/2,3 В соответствует катодному/анодному пикам на рисунке 2а. Разрядная емкость составляет 423 мАч/г, кулоновская эффективность – 64 %. К шестому циклу наблюдается снижение емкостных характеристик до 202 мАч/г, что вероятно объясняется рядом необратимых реакций, связанных с разложением электролита, формированием слоя SEI, а также с образованием аморфных пленок Li<sub>2</sub>O.

Полученный материал требует дальнейших испытаний для понимания поведения его емкостных характеристик.

Благодарности. Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037).

1. S. Jiang, M.-M. Mao, M.-J. Pang, H. Yang, R.-W. Wang, N. Ling, Q.-L. Pan, M. Pang, J.-G. Zhao, Preparation and performance of graphene/Ni-NiO@C as an anode material of a lithium-ion battery, *New Carbon Materials*, Vol. 38, № 26, 2023, P. 1-13.
2. W. Wen, J.-M. Wu, M.-H. Cao, NiO/Ni powders with effective architectures as anode materials in Li-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, 2013, P. 3881-3885.
3. H. Liu, G. Wang, J. Liu, Sh. Qiao, H. Ahn, Highly ordered mesoporous NiO anode material for lithium ion batteries with an excellent electrochemical performance, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, Vol. 21, P. 3046.

### ***ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДОВ НА ОСНОВЕ NiO, C И Si В ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА***

**Н.М. Леонова, А.М. Леонова, О.А. Баширов, А.В. Суздальцев**

Уральский федеральный университет, Мира, 28, Екатеринбург, 620002, Россия  
n.m.leonova@urfu.ru

В настоящее время литий-ионные источники тока (ЛИИТ) вызывают особый интерес как источники электроэнергии, поскольку обладают наибольшей удельной емкостью, простотой и безопасностью обслуживания, а также низким саморазрядом. Несмотря на это, в настоящее время ведется активный поиск электролитов и электродных материалов. Например, используемые графитовые аноды имеют теоретическую емкость 372 мАг/ч, в то время как емкость кремния составляет 4200 мАч/г [1]. Использование кремниевых анодов в ЛИИТ ограничивает значительное объемное расширение кремния при литировании (до 300 %), приводящее к разрушению структуры материала, повторяющемуся образованию слоя SEI и неэффективному переносу электронов через него. Многообещающими анодными материалами для ЛИИТ являются также оксиды переходных металлов. В частности, благодаря низкой стоимости

и распространенности в природе особое внимание привлек NiO [2]. Однако его практическое применение также затруднено по причине объемного расширения при циклировании. Одним из способов повышения стабильности и длительности работы предлагаемых материалов является использование при изготовлении анодов ЛИИТ наноразмерных или субмикронных частиц.

В данной работе было изучено поведение при многократном циклировании анодных материалов ЛИИТ на основе субмикронных порошков NiO, C и Si. Оксид никеля синтезировали термическим способом [3], а кремний получали путем электроосаждения из расплавленных солей [4]. Морфологию и элементный состав изучали с помощью электронного микроскопа Tescan Vega 4.

На рисунке 1 приведена микрофотография материалов. Общий размер образца (а) составил около 560-620 нм, образца (б) – около 200-600 нм, образца (в) – около 400-600 нм.



Рисунок 1 – СЭМ анодных материалов (а) кремний; (б) графит; (в) NiO

Емкостные характеристики исследуемых материалов изучали в составе анодного полуэлемента ЛИИТ в гальваностатическом режиме по трех-электродной схеме. Для каждого образца изготавливали анодную массу в составе (мас.%): 80Si-10C-10CMC; 90C-10PVdF; 80NiO-10C-10PVdF.

Изготовление и циклирование анодных полуэлементов осуществляли в герметичном перчаточном боксе в атмосфере аргона. В качестве рабочего электрода применялась соответствующая анодная масса, нанесенная на стальную сетку. Противоеlectродом и электродом сравнения служила литиевая фольга. Измерения выполняли с использованием потенциостата Zive SP-2.

На рисунке 2 приведены емкостные характеристики исследуемых экспериментальных образцов анодных материалов. В ходе многократного циклирования образцов на основе графита наблюдается стабильное значение разрядной емкости в области 150 мАч/г, кулоновская эффективность составляет 99-100%. Для материалов на основе NiO наблюдается постепенное увеличение разрядной емкости с 170 до 300 мАч/г, кулоновская эффективность при этом после 5 цикла достигает 100%. Вероятно, улучшение характеристик связано с тем, что смесь NiO с графитом позволяет препятствовать объемному расширению NiO во время циклирования и образования нового слоя SEI [3]. Для образца на основе кремния наблюдается наиболее высокая величина разрядной емкости и ее постепенной снижении с 1050 до 680 мАч/г возможно, связано с объемным расширением кремния и нарушением электрического контакта между структурными частицами материала, а также материала с подложкой.

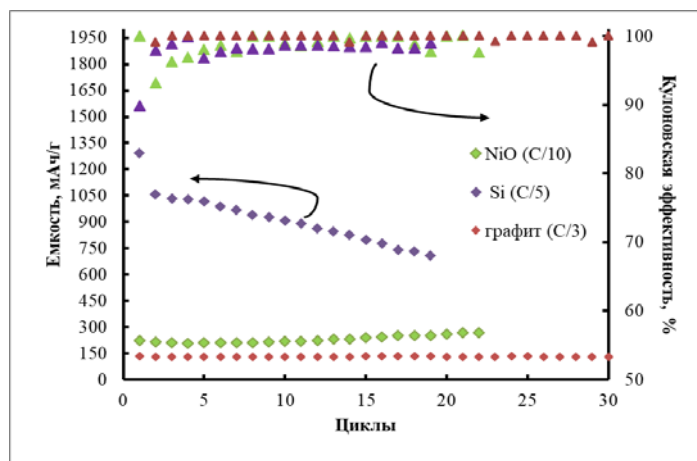


Рисунок 2 – Емкостные характеристики анодных материалов

В результате исследований отмечена принципиальная возможность использования субмикронных материалов на основе NiO и Si для изготовления анодов ЛИИТ, а также выявлены задачи, которые необходимо решать для улучшения эксплуатационных характеристик предлагаемых материалов.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).

1. A.A. Trofimov, A.M. Leonova, N.M. Leonova, T.A. Gevel, Electrodeposition of silicon from molten KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> for lithium-ion batteries, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 169, 2022, P. 020537.
2. S.-E.-T. Siddiqui, Md. A. Rahman, J.-H. Kim, S. B. Sharif, S. Paul, A review on recent advancements of Ni-NiO nanocomposite as an anode for high-performance Lithium-ion battery, Nanomaterials, Vol. 12, 2022, P. 2930.
3. G. A. M. Hussein, A. K. H. Nohman, K. M. A. Attyia, Characterization of the decomposition course of nikel actate tetrahydrate in air, Journal of thermal analysis, Vol. 42, 1994, P. 1155-1165.
4. Т.А. Гевел, С.И. Жук, Н.М. Леонова, А.М. Леонова, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков, Электроосаждение кремния из расплава KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, Расплавы, 2022, №4, С. 350-361

### ***ТВЕРДЫЕ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ***

**А.Д. Макарова, В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский, Е.В. Третьяченко,  
М.А. Викулова, Н.О. Морозова, В.С. Кузьмина, Я.А. Гоннова, А.М. Байняшев**

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.  
ул. Политехническая, 77, Саратов, 410054, Россия  
vgoff@rambler.ru

Полититанаты калия могут являться прекурсорами для конструирования протон-проводящих твердых электролитов, функционирующих в широком интервале температур [1]. В настоящей работе проведены исследования образцов разного состава методом импедансной спектроскопии. В полититанатах калия менялся как состав, так и

степень их протонирования. Исследовался ряд составов, в которых отношение:  $\text{TiO}_2$ :  $\text{KOH}$ :  $\text{KNO}_3$  изменялось следующим образом 30:30:40, 30:50:20, 20:20:60, 10:3:87 и 30:70:0 (рис.1а). Максимальное значение проводимости в этом ряду  $10^{-3}$  См/см было получено для состава с соотношением прекурсоров 30:50:20 (рис. 2.а). Электронная проводимость полученных материалов, определяемая как проводимость на сверхнизкой частоте 0,01 Гц не превышала  $10^{-10} \dots 10^{-11}$  См/см. Низкие значения электронной проводимости предполагают сохранность накопленной энергии в накопителях, создаваемых на основе исследованных композитов. Вариация методов синтеза и дальнейшая модификация позволяют получить композиты с проводимостью порядка  $1.0 \cdot 10^{-2}$  См/см ( $21^\circ\text{C}$ ) [2].

Состав полученных композиционных материалов был изучен с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (ThermoFisherScientific, Швейцария) в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до 60 градусов на  $\text{CuK}\alpha 1$ -излучении ( $\lambda = 0.15406$  нм). Электрохимические и электрофизические свойства исследовали на прецизионном импедансметре Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Germany) при шаговом изменении частоты в диапазоне частот переменного поля от 0.01 Гц до 1 МГц с измерительной амплитудой 50 мВ.

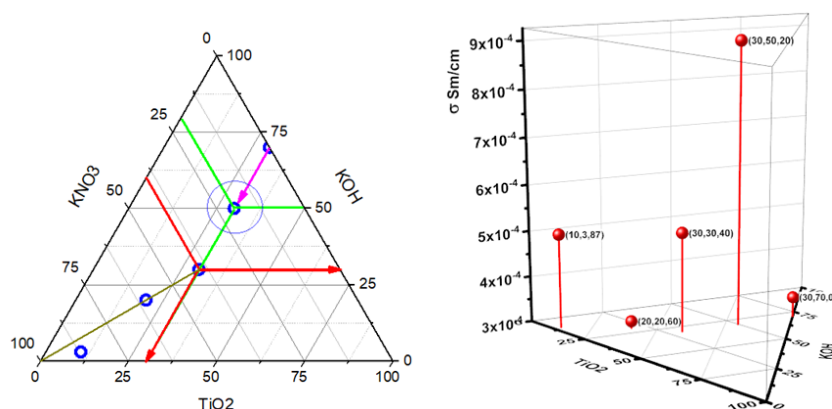


Рисунок 1 – Тройная диаграмма состава прекурсоров при синтезе ПТК (а) и график зависимости ионной проводимости от начального состава (б) [2]

Также, например, были синтезированы и исследованы образцы ПТК с составом ( $\text{TiO}_2$ :  $\text{KOH}$ :  $\text{KNO}_3 = 30: 50: 20$  и с различными значениями кислотности среды рН: 11.59, 7.89, 4.96 и 3.26. Дифрактограммы полученных композитов были обработаны в программе Phase Analysis using Powder Diffraction Match! И как было установлено, полученные составы квазиаморфны и размеры кристаллитов зависят от рН среды, при увеличении рН от 3,26 до 11,6 размер кристаллитов в композите уменьшается от 946 до 76 Å.

В исследованиях композитов был применен метод нелинейной импедансной спектроскопии (NLEIS) [3], который позволяет выявить новые свойства исследуемых протонированных композитов на основе ПТК. Этот подход может быть использован для лучшего понимания и определения скоростей, особенно когда поведение системы меняется со временем или нестабильно при приложении больших нелинейных движущих сил. В настоящей работе были исследованы образцы при постоянной поляризации DC которая варьировалась от 50 мВ до 20 В.



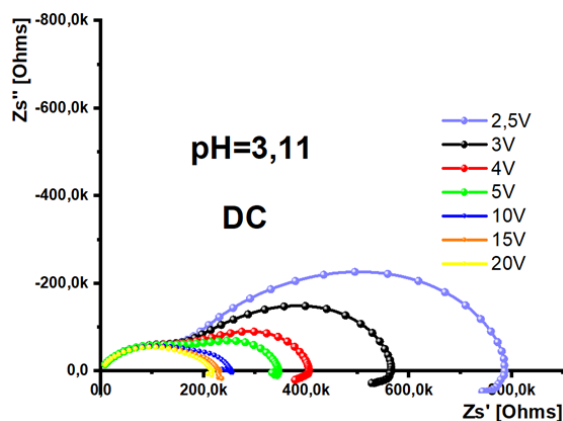


Рисунок 2 – Годографы импеданса ПТК с кислотностью  $\text{pH}=3,11$  и изменяющимся значением поляризации DC от 2,5 до 20 В

Методом NLEIS показана стабильность высокочастотной дуги годографа, которая характеризует проводимость зерен при изменении поляризующего потенциала (рис.2). В отличие от высокочастотной дуги, низкочастотная дуга изменяет свой эффективный радиус. Такое поведение является следствием изменения межзеренной проводимости. Таким образом, в протонированном ПТК поляризующее повышенное напряжение только влияет на межзеренные свойства композита и не влияет на свойства объема зерен.

Методом термического анализа установлено, что вплоть до температуры  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  полититанат стабилен и не претерпевает фазовых превращений. Принимая во внимание термические свойства и сравнительно высокую ионную проводимость, можно предположить, что протонированные и модифицированные ПТК найдут свое применение в накопителях энергии, применяемых в районах крайнего Севера.

1. T. Sanches-Monjaras, A.V. Gorokhovskiy, J.I. Escalante-Garsia // J.Am.Ceram.Soc., 2008., V. 91., P. 3058-3065.
2. Макарова А. Д., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Морозова Н. О., Байняшев А. М., Кузьмина В. М., Гоннова Я. А. // Электрохимическая энергетика, 2023., Т. 23, № 1., С. 26–32
3. T. J. McDonald, S. Adler // ECS Transactions., 2012., V. 45., № 1., P. 42

### ***БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ МИКРООРГАНИЗМОВ *ESCHERICHIA COLI* И *SHEWANELLA XIAMENENSIS****

**М.О. Мещерякова, И.А. Казаринов**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012, Россия  
mmo24@mail.ru

Технологии, использующие микробные топливные элементы для конвертирования энергии, запасенной в химических связях органических соединений, вызывают в последнее время огромный интерес [1].

В данной работе проводилась сравнительная оценка эффективности микроорганизмов *E. coli* и *S. xiamenensis*, используемых в качестве биокатализатора в процессе биоэлектрохимического окисления различных субстратов в нейтральных средах в присутствии медиатора или без медиатора, соответственно. Биоэлектродокаталитические свойства клеток *E. coli* ранее нами широко исследованы на примере глюкозы [2], тогда как микроорганизмы *S. xiamenensis* являются малоизученными.

При биоэлектрохимическом окислении растворов глюкозы различной концентрации на вращающемся дисковом электроде для безмедиаторных (*S. xiamenensis*) и медиаторных (*E.coli*) систем были получены следующие значения анодные электрохимических емкостей (табл.1).

Таблица 1 – Значения анодных емкостей в зависимости от концентрации глюкозы, полученных при окислении глюкозы на вращающемся дисковом электроде с помощью клеток *S. xiamenensis* и *E. coli* – метиленовый синий ( $7.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) ( $\omega=1000$  об/мин;  $E=+0.400$ В)

<i>S. xiamenensis</i>		<i>E. coli</i> + медиатор	
Концентрация глюкозы, моль/л	$Q$ , мКл/см <sup>2</sup>	Концентрация глюкозы, моль/л	$Q$ , мКл/см <sup>2</sup>
$1 \cdot 10^{-4}$	2.85±0.11	$3 \cdot 10^{-3}$	4.05±0.16
$1 \cdot 10^{-3}$	3.18±0.13	$6 \cdot 10^{-3}$	5.80±0.23
$1 \cdot 10^{-2}$	3.43±0.14	$9 \cdot 10^{-3}$	7.88±0.32
$1 \cdot 10^{-1}$	3.75±0.15	$1.2 \cdot 10^{-2}$	9.90±0.40

Анализ полученных данных показывает, что процесс биоэлектрохимического окисления глюкозы с помощью клеток *E. coli* на медиаторном аноде протекает значительно эффективнее, чем на безмедиаторном электроде в присутствии клеток *S. xiamenensis*. Средняя скорость процесса на медиаторном аноде с помощью клеток *E. coli* значительно превышает скорость окисления глюкозы на безмедиаторном электроде с помощью клеток *S. xiamenensis*.

Были получены кинетические данные об изменении концентрации глюкозы в биоэлектрохимической системе «медиатор–глюкоза–клетки *E. coli*» в процессе очистки рабочего раствора от органического субстрата на стационарном углеродистом электроде. Концентрация глюкозы в рабочем растворе определялась методом вращающегося дискового электрода по току максимума вольтамперной кривой процесса окисления глюкозы.

Таблица 2 - Зависимость концентрации глюкозы от времени процесса очистки раствора от органического субстрата в системе «медиатор–глюкоза–клетки *E. coli*», содержащем  $7.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л медиатора и 2 мл бактериальной суспензии на стационарном углеродистом электроде при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания

Время, с	$i_{ср}$ , мКА/см <sup>2</sup>	$C$ , моль/л
0	53.3	0.024
60	33.3	0.012
900	13.7	0.006
1800	9.3	0.0045
2700	9.0	0.004

3600	6.7	0.003
4500	4.3	0.002

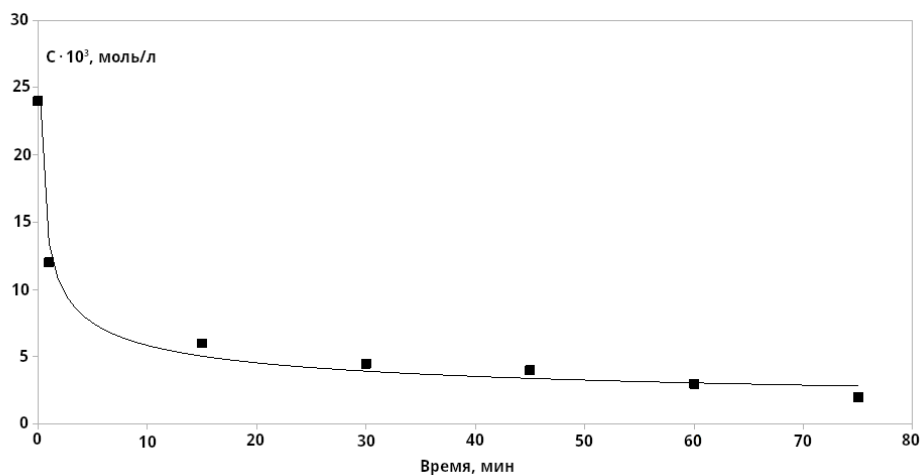


Рисунок 1 - Зависимость концентрации глюкозы от времени в ходе процесса биоэлектрохимического окисления глюкозы на стационарном углеграфитовом электроде в рабочем электролите, содержащем  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л глюкозы, 2 мл клеток *E. coli* и  $7.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л медиатора, при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания.

Константа скорости процесса утилизации глюкозы на медиаторном аноде с помощью клеток *E. coli* составила  $0.0214 \text{ мин}^{-1}$ .

Проведенные исследования показали, что модельная система «медиатор – глюкоза – клетки *E. coli*» работоспособна, позволяет понизить концентрацию глюкозы в рабочем растворе до значения фонового тока, что свидетельствует о почти полной очистке раствора от органического субстрата. Однако использование медиаторных систем при решении практических задач для очистки стоков от органических субстратов не рационально, так как в этом случае биоанод работает, как правило, в проточном режиме, что увеличивает расход медиаторов и, следовательно, удорожает технологию. Поэтому для повышения эффективности очистки стоков от органических веществ с помощью безмедиаторных биоанодов стоит вести поиск новых клеток, в том числе и других клеток рода *Shewanella*, с обязательной иммобилизацией клеток на поверхности электрода с целью повышения электрического контакта.

1. D. Davila, J. Esquivel, N. Vignes, Development and Optimization of Microbial Fuel Cells, J. New Mater. Electroch. Systems, Volume 11, 2008, p.99.
2. Градсков, Д.А., Игнатов, В.В., Казаринов, И.А. // Электрохимия., 2001., Т.37., С. 1397.

# ***О ВЛИЯНИИ ГРАФИТАЦИИ И КОЛИЧЕСТВА ПИРОЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА***

**Л.С. Полякова<sup>1</sup>, Д.В. Агафонов<sup>1</sup>, Ю.В. Суровикин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск  
luckylyusy@gmail.com

В эпоху, когда сокращения выбросов углекислого газа и переход к «зеленым» технологиям становится насущной необходимостью, наибольший интерес представляет производство электромобилей и устройств хранения экологически чистой энергии [1].

С момента коммерциализации в 1991 году литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают важную нишу среди химических источников тока, обеспечивая автономное энергопитание портативных устройств [2]. Благодаря способности углерода с  $SP^2$  гибридизацией атомов образовывать с литием интеркалляционные соединения подавляющая часть промышленно выпускаемых анодных материалов, как и три десятилетия назад приходится на различные модификации графита. Однако крупномасштабная коммерциализация ЛИА с графитовыми анодами в автомобильной промышленности сталкивается с такими проблемами, как медленный заряд, низкая безопасность, ограниченный срок службы и относительно низкая плотность энергии.

В попытках отыскать достойную замену графиту, особое внимание уделяется исследованию материалов типа Hard Carbon (HC) и Soft Carbon (SC), которые так же, как и графит относятся к соединениям с  $SP^2$  гибридизацией атомов углерода, но способны работать в более широком диапазоне температур и при заряде высокими токами, а также обладают большей удельной емкостью за счет адсорбции части ионов лития на дефектах поверхности и в нанопорах. Хотя, из-за высокой необратимой емкости, низкой кулоновской эффективности и значительных затрат на производство, материалы типа HC и SC так и не нашли массового распространения в промышленности.

Одним из возможных способов решения существующих проблем может стать использование в качестве анодных материалов технического углерода (ТУ) и наноккомпозитов на его основе. ТУ представляет собой дисперсные образования в виде трехмерных агрегатов из частиц сажи, полученной при пиролизе углеводородов. Во время формирования наноккомпозитов, ТУ становится армирующим наполнителем для матрицы из пиролитического углерода (ПМ), которая представляет собой несколько графеноподобных слоев, количество которых может меняться в зависимости от условий получения [3]. Материалы такого типа соединяют в себе преимущества рассмотренных выше структур с  $SP^2$  гибридизацией атомов углерода. Межплоскостные расстояния и расположения слоев для наноккомпозитов на основе ТУ могут варьироваться в широком диапазоне, и в зависимости от марки ТУ соответствовать величинам характерным как HC, так и SC. Кроме того, наличие в составе армирующего наполнителя гарантирует большую механическую устойчивость материалов и обеспечивает дополнительные сайты для внедрения ионов лития в межслоевые пространства гранул ТУ.

В данной работе исследовались электрохимические характеристики ТУ1, полученного из промышленной сажи марки Т900, а также наноккомпозитов на его основе (табл. 1). Межплоскостные расстояния для всех исследуемых образцов близки к принятым для обозначения материалов типа SC. Однако протяженность кристаллитов у всех материалов разная, также некоторые из них подвергались графитации (ТМ) при

температуре 2600° С. В качестве эталонного образца сравнения использовался промышленный графит марки МСМВ (MTI Corporation, США).

Таблица 1 – Характеристики исследуемых материалов

Материал	Описание	Размеры кристаллитов, Å	$Q_{\text{необр}}$ , мА·ч/г	$Q_{\text{обр}}$ , мА·ч/г		
				1 цикл	5 цикл	100 цикл
МСМВ	графит	3.37x230x460	130	191	189	187
ЛСП-2	ТУ1	3.55x16x52	180	255	250	231
ЛСП-3	ТУ1+ТМ	3.395x165x280	58	262	260	220
ЛСП-4	ТУ1+ПМ40%	3.53x26x50	54	404	400	398
ЛСП-5	ТУ1+ПМ45%+ТМ	3.40x135x240	84	270	264	224
ЛСП-6	ТУ1+ТМ+ПМ40%	3.41x130x185	79	419	417	415

Для изучения электрохимических характеристик материалов были собраны макеты литий-ионных аккумуляторов на основе серийных корпусов CR2032. Электродная масса изготавливалась в соотношении 90:5:5 (активный материал: сажа Super P; полимерное связующее поливинилиденфторид). Для всех измерений использовался электролит состава 1М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат: диэтилкарбонат 1:1 (в массовом соотношении). Гальваностатическое циклирование проводилось током 200 мкА в диапазоне потенциалов 0.01–3 (В).

Таким образом, наноккомпозиты ЛСП-4, образец с наименьшим размером кристаллитов, и ЛСП-6, содержащий в своем составе ТУ предварительно подвергнутый графитации, продемонстрировали наибольшую удельную емкость 404 мАч/г и 419 мАч/г соответственно, высокую циклическую стабильность и способность работать при заряде высокими токами до 5С, без существенной потери емкости.

1. Gulbinska, M. K. Lithium-ion Battery Materials and Engineering Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective/ M. K. Gulbinska. – N.Y.: Springer, 2014. – 205 p.
2. Yoshio M., Brodd R.J. Lithium batteries, science and technology. N. Y.: Springer, 2009. – 452 p.
3. Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В., Сырьева А.В. Термогазохимическая модификация технического углерода: структура и свойства // Технологическое горение: коллективная монография / Под общ. ред. акад. С.М. Алдошина, чл.- корр. РАН М.И. Алымова. Гл. 8. М.: Изд-во РАН, 2018. С. 191.

# КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ВАРИСТОРНЫЙ ЭФФЕКТ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.С. Рудый, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, А.Б. Чурилов, С.В. Курбатов, А.В. Новожилова, Ю.С. Егорова, Е.А. Козлов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова  
150000 Ярославль, Россия  
e-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Методами ЭИС и ЦВА исследованы тестовые структуры  $Ti|Si@O@Al|Ti$ ,  $Ti|LiCoO_2|Ti$  и  $Ti|Si@O@Al|LiPON|LiCoO_2|Ti$ . Установлено, что контакт  $Ti|Si@O@Al$  является неомическим, а сам наноконкомпозит  $Si@O@Al$  обладает варисторным эффектом. Нанокристаллический  $LiCoO_2$  также обнаруживает варисторный эффект, но образует омический контакт с титановым токоотводом. Показано, что неомичность контакта  $Ti|Si@O@Al$  и нелинейность сопротивления электродов  $LiCoO_2$  и  $Si@O@Al$  приводит к артефактам при измерении импеданса тонкопленочного аккумулятора  $Ti|Si@O@Al|LiPON|LiCoO_2|Ti$ . Так метод ЭИС дает значения сопротивлений слоев  $LiCoO_2$  и  $Si@O@Al$ , завышенные на 2 – 3 порядка. Измерение импеданса тестовой структуры  $Ti|Si@O@Al|Ti$ , выполненное при смещениях от 0 до 1 V показало, что при увеличении смещения сопротивление

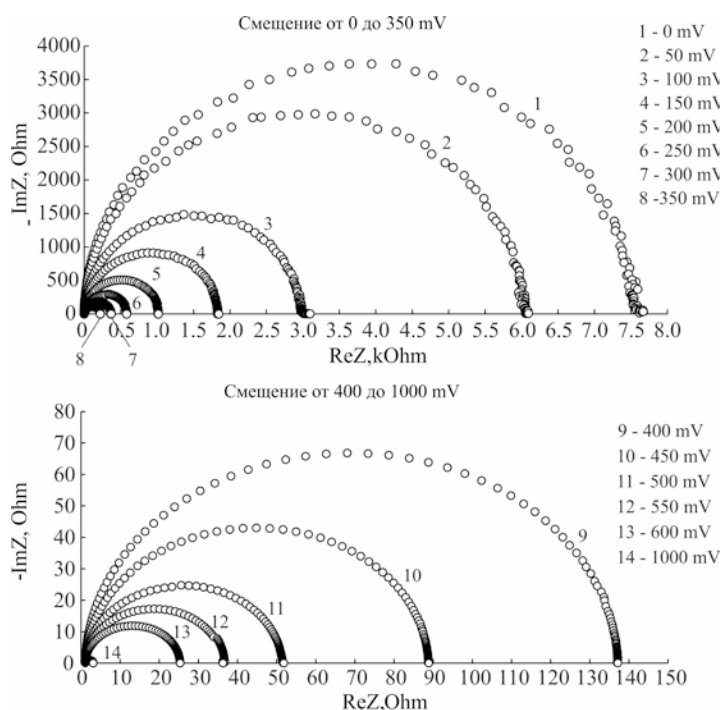


Рисунок 1. Диаграмма Найквиста тестовой структуры  $Ti|Si@O@Al|Ti$  при различных напряжениях смещения

структур снижается с 7,5 kOhm до нескольких Ohm (рис. 1). Аналогичная ситуация наблюдается и при измерении импеданса  $Ti|LiCoO_2|Ti$ , сопротивление которой снижается с 240 Ohm до нескольких Ohm. Как показали исследования этих структур методом ЦВА, в первом случае снижение сопротивления происходит в первую очередь за счет понижения барьера Шоттки со стороны полупроводника, а во втором случае – за счет варисторного эффекта. Для обоих случаев построены модели, аппроксимирующие вольтамперные характеристики тестовых структур.

Обнаружено, что зарядные характеристики твердотельных тонкопленочных

литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА)  $\text{Ti}|\text{Si}@\text{O}@\text{Al}|\text{LiPON}|\text{LiCoO}_2|\text{Ti}$  и  $\text{Ti}|\text{Si}@\text{O}@\text{Al}|\text{LiPON}|\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5|\text{Ti}$  имеют особенность в виде ступени на пологой ветви кривой  $U(t)$  (рис. 2). Показано, что появление ступени связано с компенсацией дырочного полупроводника  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  и сменой дырочной проводимости на электронную вследствие литирования электрода в процессе заряда. В результате литирования основной компонентой зарядного тока становятся электронный надбарьерный и туннельный токи. Для поддержания гальваностатического режима заряда потенциостат повышает напряжение на высоту потенциального барьера, что приводит к появлению ступени на зарядной кривой.

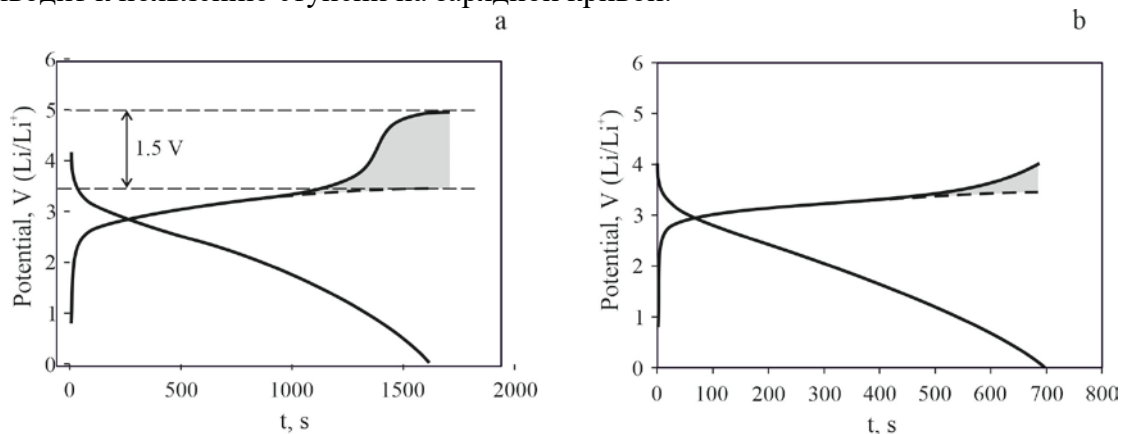


Рисунок 2 - Зарядно-разрядная кривая ТТЛИА и  $\text{Ti}|\text{Si}@\text{O}@\text{Al}|\text{LiPON}|\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5|\text{Ti}$   $\text{Ti}|\text{Si}@\text{O}@\text{Al}|\text{LiPON}|\text{LiCoO}_2|\text{Ti}$ .

Полученные результаты доказывают, что при исследовании ТТЛИА на основе полупроводниковых материалов контактные явления не только влияют на точность измерений, но и приводят к очевидным артефактам. Даже при условии омического контакта, возможны ошибки интерпретации импеданс-спектров, обусловленные нелинейностью полупроводниковых тонкопленочных электродов (варисторным эффектом). Эти явления не могут быть учтены в моделях импеданса, путем введения новых структурных элементов, поскольку такие элементы должны быть нелинейными. Поэтому единственным надежным способом учета контактных и варисторных эффектов является измерение импеданса при смещениях не менее 1 V.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ЯрГУ им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006.

### **ОКСИФТОРИД ТИТАНА КАК МАТЕРИАЛ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА**

**А.М. Румянцев, Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, Г.В. Ли, Д.А. Ложкина**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Такие соединения титана, как  $\text{TiF}_3$  и  $\text{TiOF}_2$ , имеют удельную емкость, превышающую емкость углерода, обладают высокой стабильностью при циклировании и способны работать при больших токах, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы отрицательного электрода. Их основным недостатком

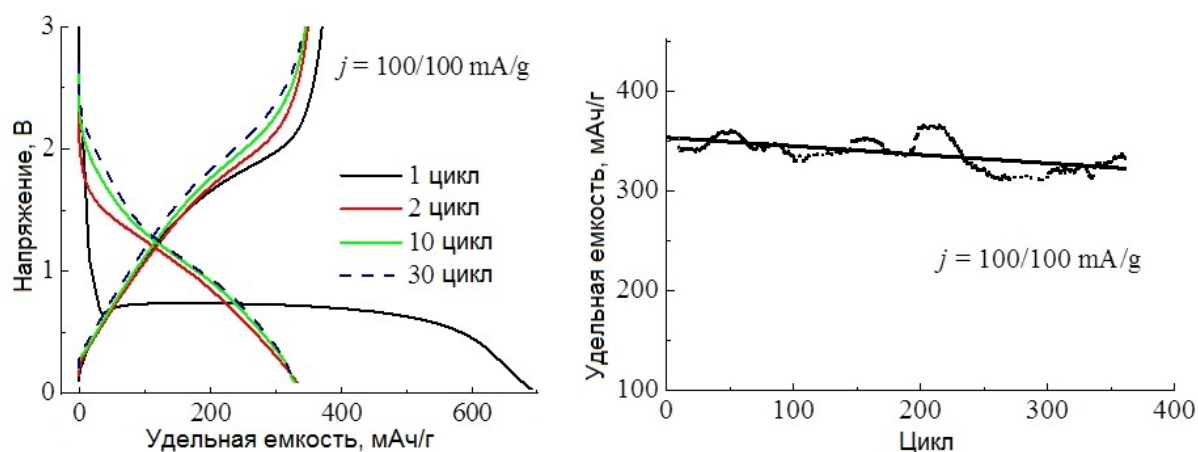
является низкая кулоновская эффективность первого цикла, обусловленная реакцией конверсии и формированием литийсодержащих инертных продуктов, неспособных участвовать в обратимом процессе литирования/делитирования.

Исходный материал получали в результате прямого взаимодействия на воздухе титана с плавиковой кислотой (48-49% раствор HF в воде). Условием выделения твердофазного оксифторида является постоянный контакт титана с раствором, в котором возникает дефицит HF. При проведении реакции на воздухе возникает возможность постепенного окисления растворенным кислородом мелкодисперсного  $TiF_3$  с образованием  $TiOF_2$ .  $4TiF_3 + O_2 + 2H_2O = 4TiOF_2 + 4HF$ .

Полученный порошок  $TiOF_2$  исследовался методом рентгенофазового анализа. Расшифровка дифрактограммы показала, что основной фазой является кубическая модификация  $TiOF_2$  пространственной группы  $Pm-3m$ .

Электроды изготавливались с помощью намазной технологии. Для этого порошки оксифторида титана смешивались с сухими компонентами в весовой пропорции  $TiOF_2$  : сажа : VGCF (vapor grown carbon fibers, SHOWA DENKO) = 88%: 5%: 2%, к которым затем добавлялся раствор связующего, состоящего из N-метилпиролидона и поливинилиден фторида (PVDF) Solef 5130 (Solvay). Полученная суспензия наносилась на медную фольгу и сушилась. Электроды диаметром 15 mm монтировались в дисковые ячейки CR2032 с литиевым противоэлектродом и сепаратором Celgard 2325. В качестве

э  
л



о Рисунок 1 - Зарядно-разрядные кривые и ресурс электродов на основе  $TiOF_2$

л

ь Оксифторид титана демонстрирует высокую стабильность при циклических испытаниях. При токе 100 mA/g (C/4) материал T1 в течение 100 циклов сохраняет  $Q_{dch}$  выше, чем теоретическое значение для углеродного анода.

в

а

л

с

я

Т

С

-

Е

9

1

8

(

Т

i



## **СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Al_xV_2O_5$ КАТОДОВ ДЛЯ ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

**Ю.Д. Сальникова, М.А. Каменский, А.И. Волков, Е.Г. Толстопятова, В.В. Кондратьев**

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034, Россия  
vkondratiev@mail.ru

В настоящее время всё большее значение и научный интерес приобретают так называемые пост-литиевые источники тока ввиду их большей распространенности элементов относительно лития, дешевизны и, в некоторых случаях, уменьшенной пожароопасности. Среди различных металл-ионных систем водные цинк-ионные аккумуляторы (ЦИА) могут быть рассмотрены в качестве перспективных источников тока за счёт большого количества цинка, использования водного электролита, высоких значений удельной емкости.

Среди катодных материалов для водных ЦИА оксид ванадия  $V_2O_5$  привлекает большое внимание в последние десятилетия благодаря своей уникальной слоистой структуре, обеспечивающей возможность обратимо интернализировать различные поливалентные ионы, включая ионы  $Zn^{2+}$ . Тем не менее, к недостаткам данного материала часто относят низкие диапазоны напряжений, растворение катода в ходе циклирования и недостаточную электронную проводимость [1]. Одной из перспективных стратегий по улучшению свойств пентоксида ванадия является допирование материала ионами металлов. Включение в межслоевое пространство (или в структуру материала) гетеровалентных ионов приводит к увеличению межслоевого расстояния при сохранении устойчивости слоистой структуры, что снижает растворимость материала в электролите и, как следствие, повышает стабильность в ходе циклирования. Катионы  $Al^{3+}$  являются привлекательными ионами-допантами ввиду образования прочной связи  $Al-O$ , которая практически не разрушается в процессе перезарядки материала.

В данной работе был синтезирован оксид ванадия  $V_2O_5$ , допированный катионами  $Al^{3+}$ , гидротермальным методом согласно ранее использованной методике [2]. Структура полученного образца была охарактеризована методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Из данных обоих методов было зафиксировано присутствие алюминия в структуре материала. По результатам сканирующей электронной микроскопии были получены микрофотографии материала, на которых наблюдалась наноразмерная структура, образованная тонкими слоями оксида ванадия, агломерированными в виде «наноцветков». По данным энергодисперсионного рентгеновского анализа было определено соотношение компонентов  $Al:V$  как 0.1:1, таким образом, предполагаемая формула материала  $Al_{0.2}V_2O_5$ .

Электрохимические свойства полученных катодных материалов исследовались в составе макетов цинк-ионных аккумуляторов (типоразмер CR2032) в водном растворе 3 M  $ZnSO_4$  против цинкового анода методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряд/разряда. При длительном циклировании током  $1.0 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$  было показано, что начальная удельная емкость для  $Al_xV_2O_5$  катодов составила  $195 \text{ mAч} \cdot \text{г}^{-1}$ , при этом отсутствовал длительный процесс «активации катодного материала», типичный для немодифицированного оксида ванадия  $V_2O_5$ . Стабильность

допированного материала в ходе 300 циклов составила 92.8 % при кулоновской эффективности, близкой к 100%, что является крайне хорошим показателем для ЦИА (рис. 1, а).

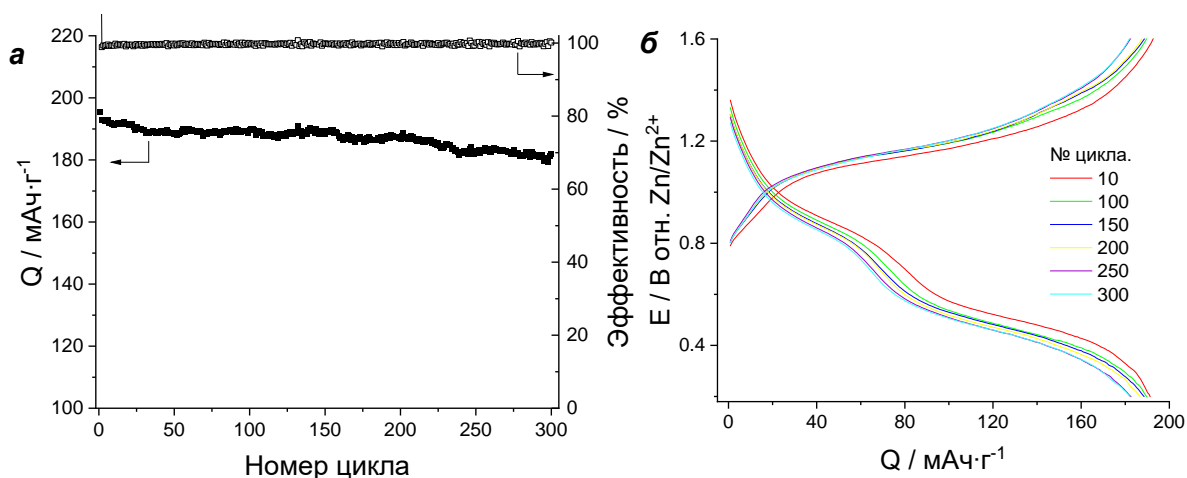


Рисунок 1 – Зависимость удельной емкости от номера цикла (а) и заряд/разрядные кривые (б) для  $\text{Al}_x\text{V}_2\text{O}_5$  катода при токе  $1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$

На заряд/разрядных кривых (рис. 1, б) и циклических вольтамперограммах зафиксированы плато при  $E = 0.85 \text{ V}$  и  $E = 0.45 \text{ V}$  (на разрядной кривой) и протяженное плато при  $E \approx 1.1 \text{ V}$  (на зарядной кривой), которые отвечают процессам обратимой интеркаляции и деинтеркаляции катионов  $\text{Zn}^{2+}$ .

Авторы выражают благодарности ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии», и «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

1. V. Mathew, B. Sambandam, S. Kim, S. Kim, S. Park, S. Lee, M.H. Alfaruqi, V. Soundharrajan, S. Islam, D.Y. Putro, J.-Y. Hwang, Y.-K. Sun, J. Kim, Manganese and Vanadium Oxide Cathodes for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries: A Focused View on Performance, Mechanism, and Developments, *ACS Energy Lett.*, vol. 5, 2020, pp. 2376–2400.
2. J. Zheng, C. Liu, M. Tian, X. Jia, E.P. Jahrman, G.T. Seidler, S. Zhang, Y. Liu, Y. Zhang, C. Meng, G. Cao, Fast and reversible zinc ion intercalation in Al-ion modified hydrated vanadate, *Nano Energy*, vol. 70, 2020, p. 104519.

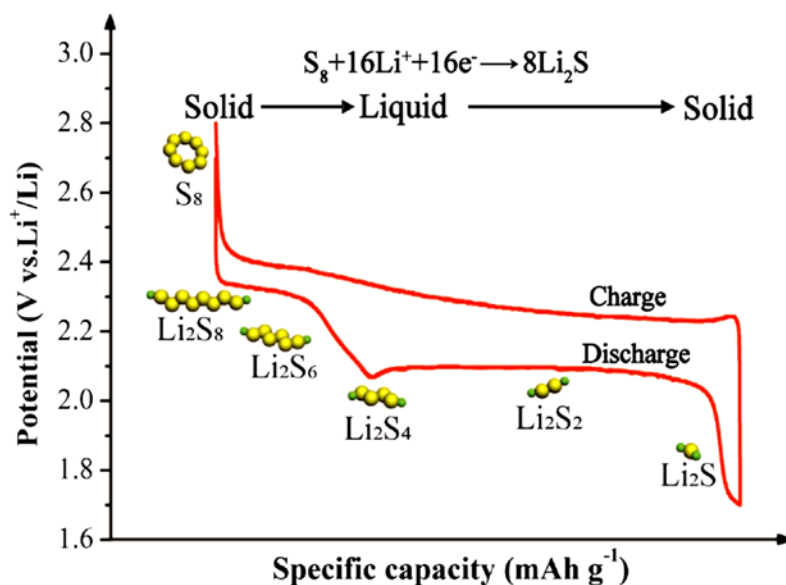
## **МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ LI-S БАТАРЕЙ**

**И.Ю. Сапурина, М.Е. Компан, В.Г. Малышкин**

Институт высокомолекулярных соединений РАН, С-Петербург  
Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

Литиевые аккумуляторные батареи с катодом на основе атомарной серы (Li-S) благодаря мульти-электронному переходу  $\text{S}_8 + 16\text{Li}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$  имеют рекордно высокую электрохимическую емкость, достигающую  $1600 \text{ Ah/kg}$ . Одновременно, катодные материалы источника питания доступны, дешевы и нетоксичны. Существенным недостатком Li-S батарей является быстрое снижение

емкости в ходе циклирования. Разрушение катода происходит в результате образования растворимых полисульфидов лития ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $3 \leq x \leq 8$ ) и миграции их от катода к аноду



Установлено, что органические, азотсодержащие структуры эффективно связывают растворимые полисульфиды лития, препятствуя деградации катода и «засорению» анодного пространства. С целью повышения стабильности Li-S батарей разработаны катодные материалы, включающие азотсодержащие электропроводящие полимеры (ЭПП): полианилин и полипиррол. Одновременно полимеры поддерживают электропроводность катода на уровне  $10^{-1}$  S/cm. Препятствием для попадания полисульфидов в анодную область служат также разработанный сепаратор, модифицированный ЭПП и гелевый электролит, включающий азотсодержащие структуры.

### **РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ОПТИМАЛЬНОГО ВЫБОРА КОМПОНЕНТОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

**А.Семенкова<sup>1</sup>, В.В. Новоселов<sup>1</sup>, М.С. Липкин<sup>2</sup>, Н. Д. Бондарев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>АО «Энергия», пос. Электрик, 1, Елец, 399775, Липецкая обл., Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И.Платова», ул. Просвещения, 132, г.

Новочеркасск, 346428, Ростовская обл., Россия

semenkova\_n@ao-energiya.ru

Развитие технологий литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является на сегодняшний день одним из приоритетных направлений электрохимической энергетики. Совершенствование удельных характеристик ЛИА должно опираться не только на поиск новых материалов, но и на оптимизацию их применения. Многочисленные экспериментальные данные по испытаниям различных конструкций и сочетаний электродных материалов, электролитов и сепарации, приводят к выводу о значительном взаимовлиянии всех компонентов ЛИА и необходимости создания системы соответствия их характеристик друг другу для обеспечения максимально возможных характеристик аккумулятора.

Систему соответствия основных компонентов ЛИА необходимо строить на независимых параметрах электродных материалов, макроструктуры электродов, сепарации и электролита (например, являются рН водной вытяжки, фазовый, химический и гранулометрический состав). Эти параметры в совокупности с технологией изготовления электродов определяют поверхностную и объемную проводимость электродного полотна, которую целесообразно изучать методом электрохимической импедансной спектроскопии «сухих» электродов. Систематический учет поверхностной и объемной проводимости позволяет увеличить удельную емкость катодных материалов LFP, NMC, LCO до 20-30%. Для сепарационных материалов параметрами отбора являются капиллярные свойства, общая пористость и эффективная удельная электропроводность, которая также определяется методом электрохимической импедансной спектроскопии. Анодные материалы на основе графита можно охарактеризовать количеством и типом ПФГ на их поверхности, что определяется их предисторией и технологией изготовления и может быть оценено по результатам потенциостатической ступенчатой кулонометрии в специальных ячейках с водным электролитом. Оптимизация параметров анода может давать повышение их характеристик до 20%. Оценки применимости электролитов основаны на определении их электрохимического окна на платиновых электродах, а также по способности к образованию SEI на графитовых электродах [1].

Связь полученной совокупности параметров может быть установлена методами множественной регрессии с предварительной кластеризацией либо, при наличии базы данных достаточного объема, с помощью нейросетевых моделей. Таким образом, разработка системы оптимального выбора компонентов ЛИА, является перспективным направлением их совершенствования.

1. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Отрицательные электроды литий-ионного аккумулятора, толерантные к влажности электролита // ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2010. Т. 10, № 2. С.57– 61
2. Липкин М.С., Семенкова А. В., Бураков М. А., Писарева А. Г. Электрохимический контроль электролита литий-ионных аккумуляторов // СИМВОЛ НАУКИ. 2019. №1. С.16-18

### ***ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Li-ЭГИРИНА ( $LiFeSi_2O_6$ ) В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА***

**Е.В. Сенцова<sup>1</sup>, Л.С. Полякова<sup>1</sup>, Д.В. Агафонов<sup>1</sup>, В.В. Русан<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия

<sup>2</sup>Акционерное общество «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Бабушкина, 36, к. 1, Санкт-Петербург, 192171, Россия

evgeniya.sencova@gmail.com

Несмотря на то, что литий-ионный аккумулятор (ЛИА) уже давно используется на производствах, в транспортных средствах и различных устройствах, до сих пор идет разработка новых энергоемких ЛИА [1]. Особенно важны исследования в области анодных материалов, поскольку за последние десятилетия ассортимент промышленно выпускаемых анодных материалов остается небольшим. Материалы на основе титаната

лития, графена и различных модификаций кремния не смогли полностью заменить графит, а применяются лишь в некоторых областях производства [2].

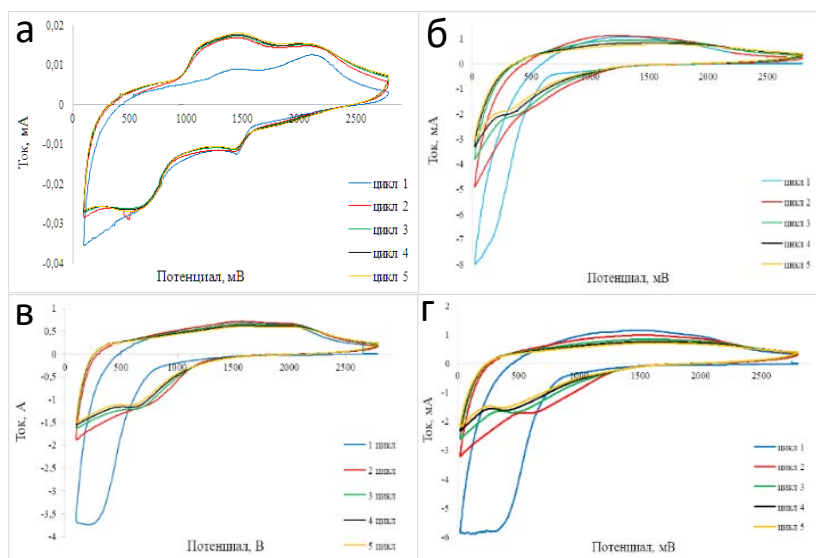
В данной работе будет рассмотрен нестехиометрический Li-эгирин ( $\text{Li}_{1,2}\text{FeSi}_2\text{O}_6$ ) с увеличенным содержанием оксида лития  $\text{Li}_2\text{O}$ , который является искусственным аналогом кристаллического природного эгирина  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ . Основным методом синтеза – это синтез исходного стекла и термообработка закаленного расплава стекла. Интерес к данному виду материалов возник из-за того, что в структуре веществ присутствует пространство (каналы) между цепочками из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и октаэдров  $\text{FeO}_6$ , в которых в процессе заряда/разряда могут перемещаться ионы лития. Также интересно то, что  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  и  $\text{LiFeSiO}_4$  исследуются в качестве катодного материала, как в то время  $\text{Li}_{1,2}\text{FeSi}_2\text{O}_6$  работает именно как анодный материал.

Первоначальная оценка рабочего диапазона потенциалов материала проводилась с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Все вольтамперные зависимости были получены для скорости развертки 0,5 мВ/с. Выяснилось, что у материала происходит стабильная обратимая интеркаляция-деинтеркаляция ионов лития в диапазоне 0.1-2.8 В.

Материал  $\text{L}_{1,2}\text{FS1}$  (рис. 1а) имеет по два обратимых четко выраженных пика в катодной и анодной области, которые, по предположению, соответствуют внедрению ионов лития в структуру материала в две стадии. О стабильности структуры можно говорить, так как после первого цикла интенсивность пиков возрастает и остается практически неизменной при дальнейшем циклировании.

У  $\text{L}_{1,2}\text{FS2.1}$  (рис. 1б) отсутствуют четко выраженные пики, соответствующие процессу интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития, и имеется общее уширение от цикла к циклу, что характерно для аморфных материалов с небольшой электропроводностью. У  $\text{L}_{1,2}\text{FS2.2}$  и  $\text{L}_{1,2}\text{FS2.3}$  (рис. 1 в,г) наблюдается схожая картина по форме и смещению пиков, как у  $\text{L}_{1,2}\text{FS2.1}$ , но  $\text{L}_{1,2}\text{FS2.2}$  стабильнее из-за отсутствия изменений пиков от 2 до 5 циклов.

При сравнении результатов циклической вольтамперометрии всех образцов, можно сделать вывод, что на первом цикле происходит проработка материала, а также протекают побочные электрохимические процессы.



а –  $\text{L}_{1,2}\text{FS1}$ , б –  $\text{L}_{1,2}\text{FS2.1}$ , в –  $\text{L}_{1,2}\text{FS2.2}$ , г –  $\text{L}_{1,2}\text{FS2.3}$

Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы материалов при скорости 0.5 мВ/с

Далее был использован метод гальваностатического циклирования с постоянным током 200  $\mu\text{A}$  в выбранном диапазоне потенциалов для подтверждения результата ЦВА и определения емкости материала.

Всем исследуемым материалам присущи высокие значения необратимой емкости на первом цикле, что обусловлено протеканием побочных электрохимических процессов, в том числе образованием SEI на поверхности электрода, что ведет к необратимому изменению структуры материала. Полное формирование происходит только к десятому циклу, после чего образцы стабильно работали.

Таблица 1 – Результаты циклирования L<sub>1,2</sub>FS1 и L<sub>1,2</sub>FS2

Название образца	Q <sub>необр</sub> , мАч/г	Удельная емкость, мАч/г						Количество циклов *	КЭ 1 <sup>го</sup> цикла, %
		1	5	10	20	50	100		
L <sub>1,2</sub> FS1	565	741	141	93	93	73	74	100	420
L <sub>1,2</sub> FS2.1	517	869	288	225	189	156	139	100	250
L <sub>1,2</sub> FS2.2	301	656	325	276	271	246	221	100	192
L <sub>1,2</sub> FS2.3	376	671	251	284	244	193	206	100	230

\*Представлено не более 100 циклов, поскольку пластина металлического лития работает корректно в течение 100-120 циклов.

По значениям кулоновской эффективности (КЭ) для образцов L<sub>1,2</sub>FS1 и L<sub>1,2</sub>FS2 можно сделать вывод о том, что на поверхности электрода протекает достаточное количество побочных электрохимических реакций, которые требуют дополнительных исследований. Наиболее стабильным материалом с наилучшими удельными характеристиками является образец L<sub>1,2</sub>FS2.2, что свидетельствует о целесообразности использования данного материала для ЛИА.

1. Фазовые превращения и электрохимические свойства термобработанных стекол состава Li-эгирина / В.В. Русан и др. // Физика и химия стекла – 2022. – том 48, № 6, с. 1–17.
2. Y. Sun, C. Ouyang, Z. Wang, X. Huang, L. Chen // J. Electrochem. Soc. – 2004. – V.151. – P. 504 – 508.

**ПОРИСТЫЕ НАНОСЛОИ НИТРИДА КОБАЛЬТА С N-ЛЕГИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ В КАЧЕСТВЕ НАДЕЖНЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВОЗДУШНО-ЦИНКОВОГО АККУМУЛЯТОРА**

Ю. Сун<sup>1,2</sup>, Д. Ю<sup>2</sup>, С. Ву<sup>2</sup>, Д. Се<sup>2</sup>, Я. Сун<sup>1</sup>, П.С. Вишняков<sup>3</sup>, Ф. Ху<sup>2</sup>,  
Л. Ли<sup>2</sup>, Ч. Ли<sup>1</sup>, М.Ю. Максимов<sup>3</sup>, К.М. Эль-Хатиб<sup>4</sup>, Ш. Пэн<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сучжоуский университет науки и техники, 215009 Сучжоу, Цзянсу, Китай

<sup>2</sup> Нанкинский университет авиации и астронавтики, 210016 Нанкин, Китай

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Институт инженерных исследований, Национальный исследовательский центр, 12622 Каир, Египет  
maximspbstu@mail.ru

Воздушно-цинковые аккумуляторы – это перспективная экологичная и возобновляемая технология преобразования и хранения энергии, которой начинают уделять все больше внимания [1]. Реакция выделения кислорода (OER) и реакция восстановления кислорода (ORR), являющиеся важными полуреакциями вышеуказанной системы, которые страдают от медленной кинетики реакции. Кроме того, катализаторы из благородных металлов, используемые в качестве эталонных катализаторов для OER/ORR, имеют высокую стоимость и низкий ресурс, что значительно ограничивают широкое применение и распространение технологии воздушно-цинковых аккумуляторов. Следовательно, существует потребность в разработке бифункциональных катализаторов с высокой производительностью и долговечностью. В последнее время нитриды переходных металлов (TMNS) вызывают интерес в электрокатализе благодаря их высокой электропроводности и превосходной коррозионной стойкости [2]. В частности, выделяются нитриды кобальта из-за присущей им высокой каталитической активности, а также модулированной электронной конфигурации центров кобальта, координируемых через атомы нитридов [3]. Однако эти катализаторы страдают от высокого перенапряжения, сильной агломерации после длительных циклических испытаний и низкой каталитической активности. Доступные стратегии повышения каталитической активности предполагают продолжительное время обработки, наличие многоступенчатых процессов и неконтролируемой морфологии поверхности, препятствующий внедрению в крупномасштабное производство [4]. Следовательно, основной задачей является разработка простого способа изготовления электродов TMNs с многофункциональной каталитической активностью.

В данной работе была разработана стратегия синтеза испарением-нитрированием для получения бифункционального электрокатализатора с иерархической пористой структурой, выращенного на пористом Ni (NF) путем соединения нитрида кобальта с N-легированным углеродом (CoN@NC). Эта стратегия обеспечивает преимущества простого процесса, создания самонесущей конструкции и интеграции нескольких подходов проектирования структур. Совокупные преимущества, включая повышенную массопереносную способность пор, превосходную проводимость CoN и NC и обилие многочисленных активных центров CoN, CoOOH и NC, которые позволяют CoN@NC обеспечивать замечательную бифункциональную каталитическую активность в отношении OER (240 мВ при 10 мА/см<sup>2</sup>), ORR (0,77 В). Воздушно-цинковый аккумулятор на основе CoN@NC в качестве воздушных электродов обладает заметной обратимостью и стабильностью, превосходящей многие известные катализаторы из нитридов металлов. Эта работа открывает возможность для изготовления гибрида нитрида металла и разработки передовых многофункциональных катализаторов для металлвоздушных аккумуляторов.

1. L. Deng, F. Hu, M. Ma, S.-C. Huang, Y. Xiong, H.-Y. Chen, L. Li, S. Peng, Electronic modulation caused by interfacial Ni-O-M (M = Ru, Ir, Pd) bonding for accelerating hydrogen evolution kinetics, *Angew. Chem. Int. Ed.* 133 (41), 2021, 22450–22456.
2. Y. Yuan, J. Wang, S. Adimi, H. Shen, T. Thomas, R. Ma, J.P. Attfield, M. Yang, Zirconium nitride catalysts surpass platinum for oxygen reduction, *Nat. Mater.* 19 (3), 2020, 282–286.
3. Y. Zhang, B. Ouyang, J. Xu, G. Jia, S. Chen, R.S. Rawat, H.J. Fan, Rapid synthesis of cobalt nitride nanowires: Highly efficient and low-cost catalysts for oxygen evolution, *Angew. Chem. Int. Ed.* 128, 2016, 8812–8816.
4. M.-T. Chen, J.-J. Duan, J.-J. Feng, L.-P. Mei, Y. Jiao, L.u. Zhang, A.-J. Wang, Iron, rhodium-codoped Ni<sub>2</sub>P nanosheets arrays supported on nickel foam as an efficient

bifunctional electrocatalyst for overall water splitting, *J. Colloid Interf. Sci.* 605, 2022, 888–896.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИТ**

**А.М. Тимонов, И.А. Чепурная, Е.А. Смирнова, А.В. Анкудинов**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая улица, 26,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
amtimonov@yahoo.com

Проводящие электрохимически активные металлополимеры представляют собой превосходные материалы для хранения и преобразования энергии, электрокатализа, электроанализа и других приложений. Гибридная неорганическая и органическая природа этих материалов открывает широкие возможности для тонкой настройки их функциональных свойств. Электрохимическая модуляция наномеханических свойств металлополимеров является малоисследованной областью, и до сих пор не сообщалось о корреляциях между структурой, жесткостью и емкостными свойствами этих материалов. Мы использовали электрохимическую атомно-силовую микроскопию (ЕС-АФМ) для проведения *in situ* количественных наномеханических измерений двух металлополимеров на основе оснований Шиффа, поли[NiSalphen] и его производного, которое содержит два метокси-заместителя в мостиковом фенилендииминовом звене поли[NiSalphen(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>], при их поляризации в растворе электролита. Принцип работы, лежащий в основе метода, заключается в последовательном снятии и обработке зависимостей «сила взаимодействия зонд-полимер – расстояние между ними» (силовых кривых) в каждой точке измерения в процессе сканирования поверхности полимера. Для этого расстояние зонд-образец при сканировании изменяется по квазигармоническому закону с частотой порядка кГц. Таким образом, зонд испытывает силовое взаимодействие с образцом тысячи раз в секунду. Анализ силовых кривых позволяет отображать карты наномеханических свойств образца с высоким пространственным разрешением. Электрохимическое окисление полимеров также было исследовано с помощью электрохимической микрогравиметрии (EQCM) в сочетании с циклической вольтамперометрией (CV). Совместные данные для структурно сходных полимеров с различным межцепочечным взаимодействием привели нас к предположению о корреляции между модулем Юнга материала, максимальным уровнем его допирования и потоками ионов и растворителя в полимерных пленках при электрохимическом окислении.

Установлено, что полимеры с меньшим модулем Юнга могут вмещать больший дополнительный объем электролита, поэтому их можно обратимо заряжать до более высоких уровней допирования. Поли[NiSalphen(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>] имеет на 17% более низкий модуль Юнга в незаряженном состоянии, более высокую молярную массу переносимых частиц электролита при анодном циклировании (более высокое поглощение растворителя) и на 25% большее число электронов, которыми обменивается каждое повторяющееся звено в электрохимическом переключении, чем поли[NiSalphen]. Обнаруженная взаимосвязь между модулем Юнга полимерной пленки и ее псевдоемкостными свойствами является новой важной корреляцией, которая может быть столь же важна для разработки передовых функциональных материалов для ХИТ, как и взаимосвязь между жесткостью материала и его долговечностью при многократном заряде/заряде.



# **ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ПРОСТЫХ И ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ(V) В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ЦИНК-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА**

**Е.Г. Толстопятова, Ф.С. Волков, С.Н. Елисеева, А.И. Волков,  
М.А. Каменский, А.С. Глухарев, В.В. Кондратьев**

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034, Россия  
e.tolstopyatova@spbu.ru

В последнее время наблюдается растущая тенденция к разработкам водных цинк-ионных аккумуляторов (ЦИА), которые считаются перспективными благодаря высокой конкурентоспособности по стоимости, безвредности для окружающей среды, сравнительно низкому редокс-потенциалу (0.76 В отн. н.в.э.), высокой теоретической удельной емкости и стабильным характеристикам при высоких скоростях заряда-разряда. Среди разрабатываемых в настоящее время катодных материалов для ЦИА хорошие перспективы имеют оксиды ванадия, поскольку различные степени окисления ванадия ( $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$ ) могут обеспечить многоэлектронный перенос во время редокс-реакции и высокую емкость, а также их композиты с проводящими полимерами. Однако химическая стабильность этих материалов в условиях применения в электролитах ЦИА мало исследована.

Водные растворы сульфата цинка являются одним из распространенных (благодаря низкой стоимости) электролитов для исследования электрохимических свойств материалов для ЦИА, но в них происходит частичное растворение оксидов ванадия. Процессы растворения оксидов ванадия связаны как с процессами электрохимической активации электродного материала и изменением его структуры в ходе заряд-разрядного циклирования, так и с постепенным гидролизом в ходе продолжительного контакта материала с электролитом при хранении. При этом в растворах сульфата цинка появляются растворимые соединения ванадия (V), такие как поливанадаты  $[VO_2(OH)_2]^-$  и декаванадаты  $[V_{10}O_{26}(OH)_2]^{4-}$  и соединения, содержащие ванадат (IV)-ионы -  $VO_3^{2-}$ ,  $V_4O_9^{2-}$ .

В данной работе были проведены исследования растворения оксида ванадия  $V_2O_5$ , прединтеркалированных оксидов ванадия  $Na_xV_2O_5$ ,  $Co_xV_2O_5$  и композитных материалов  $V_{10}O_{24}/PEDOT$  и  $VO_2/PEDOT$ , полученных при химическом гидротермальном синтезе в присутствии мономера 3,4-этилендиокситиофена, при их контакте со стандартным электролитом для ЦИА (3 М  $ZnSO_4$ ). Это позволило оценить химическую стабильность материалов в отсутствие протекания электрохимических процессов, что необходимо для понимания сохранности электродных материалов в составе ячеек в условиях длительного хранения.

Для изучения процесса растворения материалов на основе оксидов ванадия использовали количественный и качественный подходы. Количественный контроль содержания ионов ванадия при выдерживании в электролите образцов намазок осуществлялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICPE-9000, Япония), качественный – на основе измерения электронных спектров поглощения (Shimadzu UV-1700, Япония).

Результаты атомно-эмиссионного анализа (Таблица 1) показывают, что среди изученных образцов намазок  $V_{10}O_{24}/PEDOT$  имеет наименьшую скорость растворения, и даже через шесть месяцев содержание растворенных форм ванадия в электролите является низким (около 6.5% от массы активного вещества в образце) [1]. Таким образом,

включение PEDOT в структуру материала заметно замедляет растворение оксида ванадия в 3 М ZnSO<sub>4</sub> в стационарных условиях. Медленное растворение V<sub>10</sub>O<sub>24</sub>/PEDOT также является ключевым фактором, позволившим получить электродный материал с улучшенными заряд-разрядными характеристиками [1, 2].

Таблица 1. Результаты по определению количества растворенного активного материала катодов на основе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>10</sub>O<sub>24</sub>/PEDOT, VO<sub>2</sub>/PEDOT в 3 М ZnSO<sub>4</sub> [2].

Катод	День 1, мг·дм <sup>-3</sup>	День 2, мг·дм <sup>-3</sup>	День 3, мг·дм <sup>-3</sup>	День 4, мг·дм <sup>-3</sup>	День 10, мг·дм <sup>-3</sup>	День 180, мг·дм <sup>-3</sup>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.72	1.14	1.34	1.86	2.42	57.8
V <sub>10</sub> O <sub>24</sub> /PEDOT	0.60	0.70	0.99	1.56	1.87	6.53
VO <sub>2</sub> /PEDOT	1.44	2.21	2.56	3.80	4.67	10.8

Контроль присутствия ионов ванадия в растворе электролита по электронным спектрам поглощения позволяет проводить, в первую очередь, качественный мониторинг растворения активных материалов (как в первые часы контакта образца с раствором электролита, так и при длительном хранении), а также отдельно определять растворенные формы ванадия V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>.

Данные, полученные при исследовании спектров поглощения электролита при растворении порошка композита V<sub>10</sub>O<sub>24</sub>/PEDOT в течение такого же временного промежутка (6 месяцев) коррелирует с данными, полученными для намазок на основе V<sub>10</sub>O<sub>24</sub>/PEDOT методом AES-ICP.

Качественная сравнительная оценка растворимости порошков V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и его прединтеркалированных соединений (Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Co<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в растворе сульфата цинка показала, что растворимость в случае прединтеркалированных оксидов ванадия заметно падает.

Авторы выражают благодарность РЦ «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности» и «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ за проведение исследований методами SEM, EDX, XPS и XRD.

1. F.S. Volkov, E.G. Tolstopjatova, S.N. Eliseeva, M.A. Kamenskii, A.I. Vypritskaia, A.I. Volkov, V.V. Kondratiev, Vanadium(V) oxide coated by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as cathode for aqueous zinc-ion batteries with improved electrochemical performance, *Materials Letters*, 2022, 308, 131210. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131210
2. F.S. Volkov, S.N. Eliseeva, M.A. Kamenskii, A.I. Volkov, E.G. Tolstopjatova, O.V. Glumov, L. Fu, V.V. Kondratiev, Vanadium oxide-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite as high-performance cathode for aqueous Zn-ion batteries: The structural and electrochemical characterization, *Nanomaterials*, 2022, 12, 3896. DOI: 10.3390/nano12213896.

## ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВО-ОДНОРОДНЫХ ПОРОШКОВ $\text{LiFePO}_4$

М.П. Фараджева<sup>1</sup>, Д.В. Агафонов<sup>2</sup>, А.В. Бобыль<sup>3</sup>, О.И. Коньков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический университет), Санкт-Петербург, Россия;

<sup>3</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия; faradzheva\_mp@spbstu.ru

Разработка технологий получения высокоэффективных и фазово-однородных катодных материалов, а также исследование их электрохимических свойств является важнейшей задачей при создании устройств аккумулирования энергии [1-3].

В данной работе представлены результаты исследования скорости перезарядки тестовых катодов, изготовленных из порошка  $\text{LiFePO}_4$  с поверхностным покрытием кристаллитов композитом железо-графит-графен. Порошок синтезировался модифицированным жидкофазным методом с использованием ацетатов лития и железа в качестве исходных реагентов. Более подробно технология получения описана в [4].

Гальваностатические характеристики катодов зависят от однородности фаз, и для увеличения емкости электродов необходима оптимизация формы, анизотропной статистики кристаллитов, их дисперсий и корреляций. Однородность фаз оценивалась с помощью SXRД, состав и свойства слоев, покрывающих кристаллиты, изучались методами ТЕМ и RS. MS использовалась для выявления роли соединений трехвалентного железа, а XRD и EDX использовали для изучения механизмов деградации испытательных катодов  $\text{LiFePO}_4$ .

Для оценки скорости перезарядки  $Q(t)$  необходимо задание трех важных характеристик: время разряда/заряда ( $\tau_{el}$ ); время диффузионной релаксации ( $\tau_{df}$ ); время протекания электрохимической реакции ( $\tau_c$ ) на границе раздела электрод/электролит. В свою очередь, первые две состоят из 3 компонент каждая, поэтому всего мы имеем 7 характерных времен. В работе [4] приводятся подробные аналитические расчеты величины  $Q(t)$  которая зависит от параметров

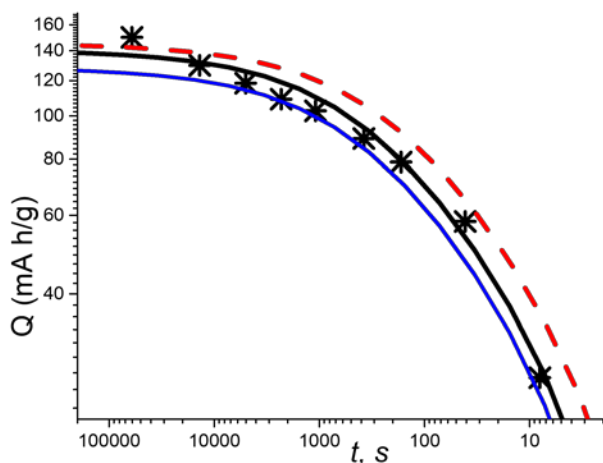


Рис.1 Теоретические зависимости  $Q(t)$  [4].

распределения размеров кристаллитов  $\bar{L}_{V[hkl]}$ , коэффициента диффузии  $\text{Li}$  вдоль [010] ( $D$ ) и времени электрической релаксации ( $\tau_{el}$ ). На рисунке 1 представлены расчетные теоретические зависимости величины  $Q(t)$  из работы [4] при различных значениях  $D$  и  $\tau_{el}$ , наиболее оптимально описывающие экспериментальные точки (обозначены звездочками): красная пунктирная линия при значениях  $D = 0.2 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}}$ ,  $\tau_{el} = 5 \text{ s}$ ; синяя сплошная линия  $D = 0.11 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}}$ ,  $\tau_{el} = 10 \text{ s}$ ; черная сплошная линия  $D = 0.16 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}}$ ,  $\tau_{el} =$

8 s . Для катода из разработанного порошка толщиной 8  $\mu\text{m}$  получены величины  $D = 0.12 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}}$ ,  $\tau_{el} = 8 \text{ s}$ .

Для более точного построения расчетных зависимостей  $Q(t)$  необходимо учесть анизотропию распределения размеров кристаллитов, которая оценивается с помощью SEM или TEM микроскопии. Результатом TEM микроскопии является корреляционное облако между продольными и поперечными размерами кристаллитов и соответствующие маргинальные функции распределений [5]. На рисунке 2 показано

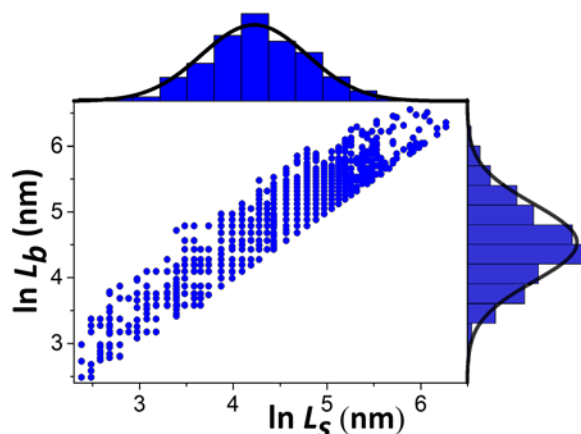


Рис.2. Облако поперечных и продольных размеров  $L_s$  and  $L_b$  разработанного порошка  $\text{LiFePO}_4$

такое облако, полученное путем оцифровки TEM изображений разработанного образца. Удачно, что они описываются логнормальной функцией (нормальной в  $\ln$  координате). Это позволяет разделить эти размеры на 3 составляющие вдоль кристаллографических осей, а затем с помощью подгоночной процедуры найти корреляционные коэффициенты, которые необходимы для расчета  $Q(t)$ . Авторами работы предложена модель расчета таких параметров.

При циклировании происходит ускоренная деградация катодов из-за наличия примесных фаз в исходных порошках. Для улучшения разработанной технологии порошков

необходимо увеличение коэффициента диффузии лития  $D$  в кристаллитах  $\text{LiFePO}_4$  до трех раз. При этом необходимо повышение качества их покрытий с уменьшением времени электрической релаксации  $\tau_{el}$ . Для дополнительного увеличения  $Q(t)$  в области малых времен перезарядки необходима оптимизация величин коэффициентов корреляции между анизотропными размерами кристаллитов.

1. Zhang, Y.; Alarco, J.A.; Nerkar, J.Y.; Best, A.S.; Snook, G.A.; Talbot, P.C.; Cowie, B.C.C. Observation of Preferential Cation Doping on the Surface of  $\text{LiFePO}_4$  Particles and Its Effect on Properties. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 9158–9167. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01536>.
2. Bezerra, C.A.G.; Davoglio, R.A.; Biaggio, S.R.; Bocchi, N.; Rocha-Filho, R.C. High-purity  $\text{LiFePO}_4$  prepared by a rapid one-step microwave-assisted hydrothermal synthesis. *J. Mater. Sci.* 2021, 56, 10018–10029. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05914-1>.
3. Liu, Y.; Luo, G.Y.; Gu, Y.J.; Wu, F.Z.; Mai, Y.; Dai, X.Y. Study on the Preparation of  $\text{LiFePO}_4$  by Hydrothermal Method. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020, 761, 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/761/1/012004>.
4. Agafonov, D.; Bobyl, A.; Kamzin, A.; Nashchekin, A.; Ershenko, E.; Ushakov, A.; Kasatkin, I.; Levitskii, V.; Trenikhin, M.; Terukov, E. Phase-Homogeneous  $\text{LiFePO}_4$  Powders with Crystallites Protected by Ferric-Graphite- Graphene Composite. *Energies* 2023, 16, 1551. <https://doi.org/10.3390/en16031551>
5. Triola, M.F. *Elementary Statistics Technology Update*, 11th ed.; Pearson Education: London, UK, 2012; 888p

## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С КОКСОПЕКОВОЙ МАТРИЦЕЙ НА ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СК ДЭС**

**Д.А. Хромин<sup>1</sup>, А.Р. Кузнецова<sup>1</sup>, Р.М. Кутлимуратов<sup>1</sup>, Д.В. Агафонов<sup>1</sup>,  
Ю.В. Суровикин<sup>2</sup>**

Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический  
Университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия  
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск

Суперконденсаторы на основе двойного электрического слоя (СК ДЭС) применяются в различных электрохимических системах получения и хранения электроэнергии. Они способны накапливать и передавать энергию большой мощности. Возможности СК ДЭС накапливать энергию во многом связаны с физико-химическими свойствами пористых углеродных материалов, составляющих основу электродов [1].

Одними из электродных материалов представляющими интерес на сегодняшний день являются углерод-углеродные нанокomпозиты на основе технического углерода (ТУ). Такие нанокomпозиты, как правило, получают многократным пропитыванием пеком исходной заготовки, а в качестве наполнителя используют малоактивные или низкодисперсные марки технических углеродов [1, 2].

Такого рода нанокomпозиты могут составить конкуренцию активированным углям (АУ), являющихся основным материалом для электродов СК ДЭС. В ходе синтеза АУ нет возможности контролировать распределение размеров пор, что приводит к затруднению получения материала с требуемыми параметрами. Однако, решить данные проблемы может технический углерод с термоокислительной модификацией (ТОМ).

Основным процессом синтеза ТУ является высокотемпературный термоокислительный пиролиз жидких углеводородов каменноугольного и нефтяного происхождения. Пиролиз протекает при сверхзвуковых скоростях потока продуктов реакции и температурах 1400–1600°C. Увеличение температуры синтеза до 1800°C позволяет расширить число получаемых марок ТУ и области их внедрения [3]. Термоокислительная модификация представляет собой развитие пористой структуры нанокomпозита с матричной составляющей путем окисления в среде водяного пара при 900°C в подвижном слое. Также стоит отметить, что этот процесс обладает высокой степенью управляемости и позволяет регулировать широкий спектр свойств конечного нанокomпозита: текстуру, структуру, химию поверхности и электропроводность. [1].

В качестве образцов для электродов СК ДЭС были исследованы нанокomпозиционные материалы на основе ТУ (табл. 1).

Таблица 1 – Параметры исследуемых материалов

Материал	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Состав, %		
		ТУ	КПМ	ТОМ
СП 16				
СП 17				
СП 18				
СП 19				

ТУ – технический углерод, КПМ – коксопексовая матрица, ТОМ – термоокислительная модификация

На рисунке 1 представлена зависимость емкостных характеристик исследуемых материалов от содержания ТОМ. Как можно заметить, с увеличением содержания ТОМ возрастает емкость СК ДЭС. Возможно, такая зависимость наблюдается из-за снижения величины объемного электрического сопротивления порошка ТУ до минимальных значений [3].

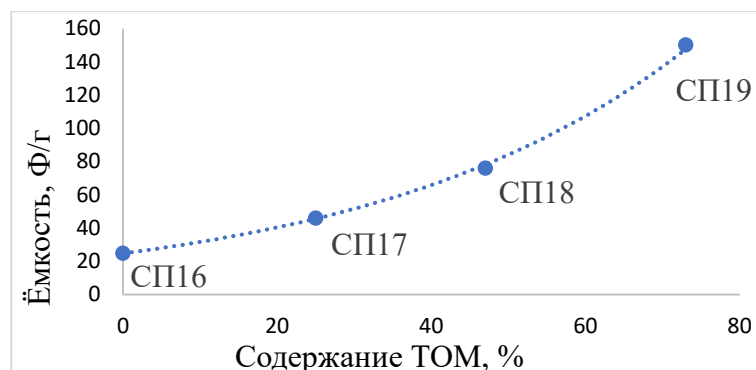


Рисунок 1 – зависимость емкости от содержания термоокислительной модификации

Таким образом, можно говорить о том, что термоокисление является эффективным способом по преобразованию структурно-текстурных и электрохимических характеристик технических углеродов, которые в свою очередь влияют на емкостные характеристики СК ДЭС.

уровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Лавренов А.В., Резанов И.В., Сырьева А.В. Влияние углеродной матрицы на свойства нанокompозита на основе высокодисперсного технического углерода. // Химия твердого топлива, 2020, № 6, с. 53–61.

иалков А.С. Углеродные материалы. М.: Энергия, 1979. 320 с.

уровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В., Сырьева А.В. Термогазохимическая модификация технического углерода: структура и свойства // Технологическое горение: коллективная монография / Под общ. ред. акад. С.М. Алдошина, чл.-корр. РАН М.И. Алымова. Гл. 7. М.: Изд-во РАН, 2018. С. 161.

### ***МАТЕРИАЛ КАТОДА АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ НАНОНИТЕЙ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ***

**А.С. Шарлаев<sup>1</sup>, А.И. Волков<sup>2</sup>, В.В. Кондратьев<sup>2</sup>, О.Я. Березина<sup>1</sup>, Д.Н. Ларионов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, г. Петрозаводск, 185910, Россия

sharlaev-andrew@yandex.ru; berezina@petsu.ru

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Университетский пр., д. 26, Санкт-Петербург, 198504, Россия

vkondratiev@mail.ru

Удельная электроемкость металл-ионных аккумуляторов и их устойчивость к циклированию во многом определяются свойствами катодного материала. Как основа для катодного материала внимание исследователей в последнее время привлекает пентаоксид ванадия  $V_2O_5$ , т.к. он имеет орторомбическую структуру и состоит из

одиночных слоев квадратных пирамид  $\text{VO}_5$ , между которыми могут встраиваться ионы металлов [1]. Цинк-ионные аккумуляторы могут рассматриваться как альтернатива литий-ионных аккумуляторов из-за их безопасности, экологичности и доступности цинка, а также высокой теоретической емкости катода на основе пентаоксида ванадия – 295 мАч/г [2]. Однако, пентаоксид ванадия обладает невысокой проводимостью, а при внедрении ионов цинка происходит деформация кристаллической решетки, что приводит к постепенному разрушению материала [1].

Целью исследования была разработка методики модификации материала катода на основе нанонитей пентаоксида ванадия за счет легирования их ионами никеля для увеличения электропроводности и стабильности материала, а также исследование зависимости удельной емкости катода от концентрации раствора электролита.

Нанонити чистого пентаоксида ванадия изготавливали методом электроспиннинга по методике, описанной в [4]. Для получения легированных нанонитей в раствор прекурсора после образования геля  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  добавляли никель (II) азотнокислый 6-водный. Диаметр чистых нитей  $\text{V}_2\text{O}_5$  после отжига составлял 240-270 нм, легированных – 180-200 нм.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi) были получены соединения  $\text{Ni}_{0.26}\text{V}_{1.73}\text{O}_5$ .

Материалы катода изготавливались по стандартной процедуре: активный материал смешивался с углеродной сажей и PVDF в соотношении 70:20:10, материал наносился на титановую фольгу с зазором 200 мкм, намазки высушивались, прокатывались на вальцах, после этого выбивались электроды. Средняя массовая загрузка готовых электродов составила 0.85 мг/см<sup>2</sup>.

Ячейки были собраны с цинковой фольгой в качестве анода и стекловолоконными фильтрами Whatman GF/A в качестве сепаратора, в качестве электролита использовался водный раствор  $\text{ZnSO}_4$  различной концентрации. На рис. 1 представлены результаты гальваностатического заряд-разрядного циклирования для двух ячеек с электролитом различной концентрации (2 М и 3 М раствор  $\text{ZnSO}_4$ ).

Для ячейки с электролитом 2 М  $\text{ZnSO}_4$  наблюдается резкое падение ёмкости на начальных циклах, затем происходит плавный рост ёмкости до максимального значения порядка ~106-108 мАч/г (максимум достигается к 130-150 циклам), после чего происходит падение ёмкости. Наблюдаемая экстремальная зависимость емкости от числа циклов может быть объяснена процессами начальной активации электродного материала, который связывают с постепенным включением в межслоевое пространство молекул воды при все более глубокой интеркаляции ионов цинка в кристаллические структуры. Последующее падение емкости при достижении максимума может быть объяснено прогрессирующим растворением материала.

Для ячейки, собранной с использованием электролита 3 М  $\text{ZnSO}_4$ , наблюдается аналогичная тенденция изменения ёмкости с числом циклов, однако достигаются значительно более высокие значения ёмкости. Максимум ёмкости при этом достигается на более поздних циклах (~150-200) и составляет до 200 мАч/г. Изменения кулоновской эффективности следуют аналогичному тренду, что и при использовании 2 М электролита, однако вплоть до достижения максимума ёмкости кулоновская эффективность превышает 100%, то есть наблюдается необратимость в пользу восстановительных процессов.

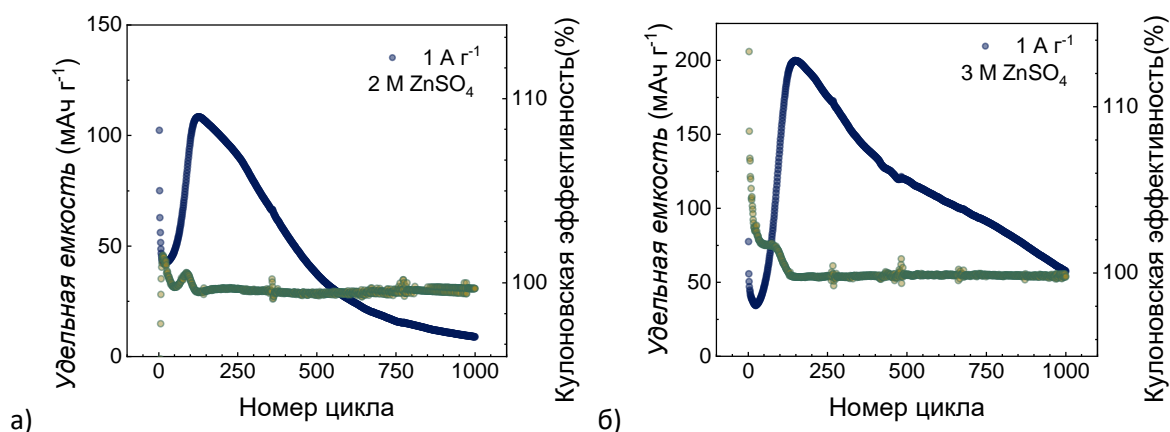


Рисунок 1 – Результаты гальваностатического заряд-разрядного циклирования для ячеек с различным электролитом: а) 2 М раствор  $ZnSO_4$ ; б) 3 М раствор  $ZnSO_4$

Таким образом, повышение концентрации ионов цинка благоприятно сказывается на их внедрении в структуру материала (вероятно, уменьшается сольватная оболочка цинка, либо снижается роль конкурентного процесса внедрения ионов  $H_3O^+$ ).

Исследования были проведены в рамках реализации Программы поддержки НИОКР студентов, аспирантов и лиц, имеющих ученую степень, финансируемой Правительством Республики Карелия.

1. Tingting Lv, Yi Peng, Guangxun Zhang, Shu Jiang, Zilin Yang, Shengyang Yang, and Huan Pang. How About Vanadium-Based Compounds as Cathode Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries? *Adv. Sci.* 2023, 2206907.
2. V. Mathew, B. Sambandam, S. Kim, S. Kim, S. Park, S. Lee, M.H. Alfaruqi, V. Soundharrajan, S. Islam, D.Y. Putro, J.-Y. Hwang, Y.-K. Sun, J. Kim, Manganese and Vanadium Oxide Cathodes for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries: A Focused View on Performance, Mechanism, and Developments, *ACS Energy Lett.* 5 (7) (2020) 2376–2400.
3. Шарлаев А.С., Березина О.Я., Колобова Е.Н., Кондратьев В.В. Материалы на основе нановолокон оксида ванадия для электродов электрохимических источников энергии. *Электрохимия.* 2022. Т. 58. №5. С. 226-233.

## ***ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛДИСУЛЬФИДА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ***

**Л.В. Шеина, Л.А. Храмова, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын**

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,  
г. Уфа, Россия 450054, проспект Октября, д.69  
Sheina.L.v@gmail.com

Литий-серные аккумуляторы рассматриваются как наиболее перспективные накопители энергии нового поколения из-за высокого значения теоретической удельной энергии, достигающей 2600 Вт·ч/кг. Высокая теоретическая удельная энергия электрохимической системы позволяет ожидать создание литий-серных аккумуляторов (ЛСА) с практической удельной энергией 400-500 Вт·ч/кг и выше. Однако несмотря на



значительные усилия, до сих пор не удалось разработать коммерчески приемлемые ЛСА с высокой удельной энергией и длительной циклируемостью.

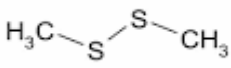

ЛСА относятся к аккумуляторам с жидким катодом, поскольку активные материалы положительного электрода, сера и полисульфиды лития - промежуточные продукты электрохимического восстановления серы, растворены в электролите [1]. Конечными продуктами электрохимического восстановления серы являются сульфид и дисульфид лития. Эти соединения плохо растворимы в электролитах и по мере разряда ЛСА осаждаются на поверхности углеродных частиц, образуя плотные слои, препятствующие протеканию электрохимических процессов. При заряде ЛСА твёрдофазные продукты электрохимического восстановления серы растворяются в результате взаимодействия с длинноцепными полисульфидами лития, генерирующимися на положительном электроде. Однако процесс осаждения-растворения сульфида и дисульфида лития обратим не полностью, что и приводит, в конечном итоге, к снижению разрядной емкости ЛСА вследствие постепенной пассивации поверхности углеродных частиц и снижения доли серы, способной подвергаться электрохимическим превращениям. Органические дисульфиды способны взаимодействовать с сульфидом и дисульфидом лития с образованием растворимых соединений. Поэтому как один из путей увеличения длительности циклирования ЛСА рассматривается введение добавок органических дисульфидов в электролитные системы. Органические дисульфиды являются слабополярными и низкодонорными соединениями, поэтому их введение в электролитные системы может существенно снизить электропроводность электролитов, что может привести к уменьшению скоростей процессов электрохимических превращений как серы, так и полисульфидов лития.

В докладе суммированы результаты исследований влияния добавок диметилдисульфида (ДМДС) на физико-химические свойства 1М раствора перхлората лития в сульфолане. Диметилдисульфид (2,3-дитиабутан) (табл. 1) является доступным реагентом и широко применяется в нефтепереработке в качестве осерняющего агента катализаторов и в нефтехимической промышленности как ингибитор коксообразования.

Сульфолан благодаря высокой окислительной устойчивости рассматривается как перспективный растворитель для энергоёмких литий-ионных и пост-литий-ионных аккумуляторов [2-4]. Особый интерес сульфолан представляет как электролитный растворитель для электролитов ЛСА.

Проведенные исследования показали, что добавка к 1М раствору LiClO<sub>4</sub> в сульфолане диметилдисульфида в количестве 5-10% вес. приводит к небольшому увеличению удельной электропроводности, снижению вязкости электролитных растворов (табл. 2) и уменьшению величин энергий активации электропроводности и вязкого течения.

Таблица 1 – Физико-химические свойства растворителей (30 °С)

Растворитель	М.м. г/моль	ε	T <sub>кип.</sub> , °С	T <sub>пл.</sub> , °С	FP, °С	ρ, г·см <sup>-3</sup>	η × 10 <sup>-3</sup> , Па·с
 Диметилдисульфид	94.2	-	110	-85	10	1.063 (20 °С)	0.62 (20 °С)
 Сульфолан	120.2	42.9	280	26.7	165	1.263	10.25

Уменьшение величины коррелированной электропроводности при введении диметилдисульфида указывает на то, что некоторое возрастание удельной электропроводности растворов перхлората лития в сульфолане происходит не из-за увеличения степени электролитической диссоциации электролитной соли, а вследствие снижения их вязкости.

Таблица 2 – Влияние диметилдисульфида (ДМДС) на физико-химические свойства (30 °С) и энергии активации электропроводности и вязкого течения 1М растворов LiClO<sub>4</sub> в сульфолане

Содержание ДМДС, % вес.	Свойства при 30 °С				Энергия активации, кДж/моль	
	$\chi \times 10^{-3}$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\eta \times 10^{-3}$ , Па·с	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\chi \cdot \eta \times 10^{-6}$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> ·Па·с	E <sub>акт.</sub> ( $\chi$ ) ± 0.5	E <sub>акт.</sub> ( $\eta$ ) ± 0.5
0	2.22	27.4	1.317	60.8	17.6	23.0
5.3	2.72	20.4	1.310	55.5	16.4	22.6
9.8	2.88	14.7	1.292	42.3	15.6	19.5

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ТУБИТАК в рамках научного проекта №21-53-46005 и Совета по научным и технологическим исследованиям Турции (TUBITAK), грант №:220N164.

1. Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System, *J. Electrochem. Soc.* 151, I. 11 (2004) A1969-A1976. <https://doi.org/10.1149/1.1806394>
2. L. Dong, S. Zhong, B. Yuan, Y. Ji, J. Liu, Y. Liu, C. Yang, J. Han, W. He. Electrolyte Engineering for High-Voltage Lithium Metal Batteries // *Research*, Article ID 9837586, 2022, 52 p. DOI: 10.34133/2022/9837586.
3. X. Fan, C. Wang. High-voltage liquid electrolytes for Li batteries: progress and perspectives // *Chem. Soc. Rev.*, V. 50, 2021, P. 10486-10566. DOI: 10.1039/d1cs00450f.
4. D. Lu, G. Xu, Z. Hu, Z. Cui, X. Wang, J. Li, L. Huang, X. Du, Y. Wang, J. Ma, X. Lu, H.-J. Lin, C.-T. Chen, A. A. Nugroho, L. H. Tjeng, G. Cui. Deciphering the Interface of a High-Voltage (5 V-Class) Li-Ion Battery Containing Additive-Assisted Sulfolane-Based Electrolyte // *Small Methods*, V. 3, 2019, P. 1900546. DOI: 10.1002/smt.201900546.

## **НИОБИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

**Д.З. Цыдыпылов, Н.В. Косова**

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия  
[tsydypylovdim@gmail.com](mailto:tsydypylovdim@gmail.com)

В качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов широко применяется графит с удельной емкостью 372 мАч/г. Поскольку рабочий потенциал

графита ниже 1 В, то в ходе циклирования он взаимодействует с электролитом, образуя слой интерфазы (solid electrolyte interphase, SEI), которая в случае высокого сопротивления приводит к ухудшению циклируемости анода. Чтобы избежать образования SEI и повысить мощностные характеристики, было предложено использовать  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с рабочим потенциалом 1,55 В. Существенным недостатком  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  является невысокая удельная емкость (175 мАч/г) [1].

На смену  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  предложены ниобий-содержащие анодные материалы (табл. 1). Высокие значения удельной емкости для данных материалов достигаются за счет реализации многоэлектронных окислительно-восстановительных процессов  $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$  и  $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$  [2].

Таблица 1 – Характеристики анодных материалов

Материал	Рабочий потенциал, В отн. $\text{Li}^+/\text{Li}$	Теоретическая удельная емкость, мАч/г	Недостатки
С(графит)	0,15 – 0,25	372	Образование SEI, мощностные характеристики ограничены.
$\text{TiO}_2$	1,7 – 1,9	336	Низкая электронная проводимость, высокий рабочий потенциал.
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1,55	175	Низкая электронная и ионная проводимость, низкая удельная емкость.
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	1,2 – 1,9	202	Низкая электронная проводимость, не во всех полиморфах реализуется многоэлектронный процесс ( $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{3+}$ ).
$\text{TiNb}_2\text{O}_7$	1,64	388	Низкая электронная и ионная проводимость.
$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$	1,70	398	
$\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$	1,66	401	
$\text{Nb}_{12}\text{WO}_{33}$	1,65	367	
$\text{Nb}_{14}\text{W}_3\text{O}_{44}$	1,3 – 1,7	325	Низкая электронная проводимость, практическая емкость не превышает 250 мАч/г.
$\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$	1,57	302	
$\text{Nb}_{18}\text{W}_8\text{O}_{69}$	1,67	328	

Среди соединений ниобия большой интерес представляют фазы Wadsley-Roth, характерные для систем  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_6$ . Они обладают блочной структурой кристаллографического сдвига на основе структурного типа  $\text{ReO}_3$ , состоящей из прямоугольных  $n \times m \times \infty$  блоков октаэдров, соединенных вершинами. Блоки соединены между собой ребрами октаэдров, образуя плоскости кристаллографического сдвига. Плоскости кристаллографического сдвига затрудняют диффузию лития, делая ее одномерной, однако обеспечивают стабильность структуры при (де)интеркаляции лития [3].

Смешанные оксиды ниобия с ионами переходных металлов с  $d^0$ -конфигурацией обладают низкой электронной проводимостью. Повысить электронную проводимость можно путем нанесения электропроводящего покрытия, создания кислородных вакансий или допирования [1].

Цель данной работы состояла в исследовании условий твердофазного синтеза с применением механической активации смешанных оксидов титана и ниобия  $TiNb_2O_7$  и  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ , изучении их кристаллической структуры и электрохимических свойств.

Синтез  $TiNb_2O_7$  и  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  проводился с использованием  $TiO_2$  и  $Nb_2O_5$  путем предварительной механической обработки смеси реагентов в планетарной мельнице АГО-2 и последующего отжига на воздухе при  $1000^\circ C$  в течение 4 часов. Установлено, что  $TiNb_2O_7$  и  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр. гр.  $C2/m$  и  $A2/m$  соответственно. Оба соединения характеризуются блочной структурой кристаллографического сдвига и состоят из блоков, соединенных вершинами октаэдров  $3 \times 3 \times \infty$  и  $3 \times 4 \times \infty$  соответственно. Показано, что зарядно-разрядные кривые  $TiNb_2O_7$  и  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  характеризуются наличием двухфазного плато при 1,6 В. Практическая удельная емкость для  $TiNb_2O_7$  составила 252 мАч/г при скорости C/10, а для  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  - 273 мАч/г. При скоростях более 2C емкость  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  становится меньше, чем емкость  $TiNb_2O_7$  из-за более низкой электронной проводимости. Расчеты методом валентных усилий показали, что энергия активации миграции ионов лития для  $TiNb_2O_7$  больше (0,665–0,796 эВ), чем для  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  (0,548–0,672 эВ). Методом циклической вольтамперометрии оценены эффективные коэффициенты диффузии  $TiNb_2O_7$  и  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ . Показано, что для  $TiNb_2O_7$  диффузия лития более затруднена ( $D_{Li^+} = 6,7 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с на разряде,  $8,8 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с на заряде), чем для  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  ( $D_{Li^+} = 1,5 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с,  $1,6 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с на заряде), что подтверждается расчетами методом валентных усилий.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект FWUS-21-0006.

1. H. Wang, R. Qian, Y. Cheng, H.-H. Wu, X. Wu, K. Pand, Q. Zhang, Micro/nanostructured  $TiNb_2O_7$ -related electrode materials for high-performance electrochemical energy storage: recent advances and future prospects // J. Mater. Chem. A, 8, 2020, 18425.
2. Y. Liu, P.A. Russo, L.A. Montoro, N. Pinna, Recent developments in Nb-based oxides with crystallographic shear structures as anode materials for high-rate lithium-ion energy storage // Battery Energy, 2, 2023, 0220037.
3. R.J. Cava, D.W. Murphy, S.M. Zahurak, Lithium Insertion in Wadsley-Roth Phases Based on Niobium Oxide // J. Electrochem. Soc., 130, 1983, 2345.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ В СУЛЬФОЛАНЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

**А.Р. Юсупова, Е.В. Кузьмина, Г.Б. Камалова, В.С. Колосницын**

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, пр. Октября, 69, Уфа, 450004, Россия  
alfia\_yusupova@mail.ru

Для улучшения низкотемпературных характеристик литиевых и литий-ионных аккумуляторов необходима разработка растворов электролитов, способных работать в диапазоне температур  $-70^\circ$  до  $+70^\circ C$ . Использование теоретических методов оценки области рабочих температур электролитных систем позволит существенно повысить эффективность их разработки.

С целью определения температуры плавления электролитных растворов нами был предложен подход, заключающийся в расчете плотности исследуемой системы методом молекулярной динамики в определенном диапазоне температур, включающем предполагаемую температуру плавления. За температуру плавления предложено считать температуру, при которой наблюдается излом на кривой температурной зависимости плотности исследуемых объектов (рис. а). На примере сульфолана и растворов литиевых солей в сульфолане апробирован предложенный подход. Молекулярно-динамическое моделирование было проведено для растворов исследуемых электролитов с использованием пакета GROMACS [1]. Результаты расчетов сравнивали с экспериментальными данными температур плавления, измеренными с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии.

На расчетных зависимостях плотности наблюдается изменение градиента функции в точке, соответствующей температуре плавления исследуемого объекта.

Наблюдается хорошее совпадение между измеренной температурой плавления методом дифференцирующей сканирующей калориметрии и расчётной температурой (рис. б).

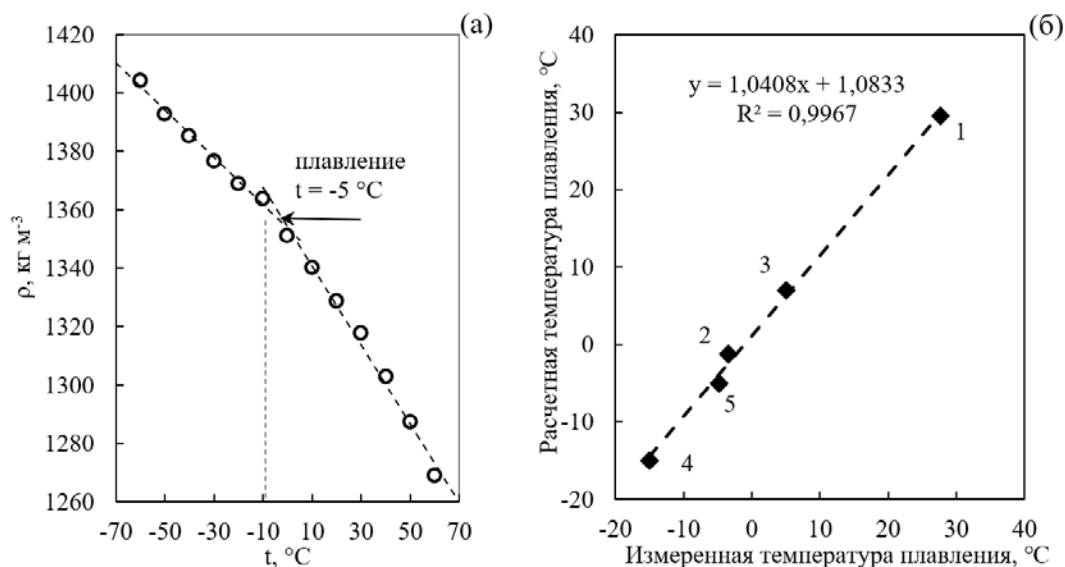


Рисунок – а – Температурная зависимость плотности 1M LiPF<sub>6</sub> в сульфолане, б – корреляция расчётных и измеренных температур плавления (1) - сульфолан, (2) – 1M LiClO<sub>4</sub> в сульфолане, (3) – 1M LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> в сульфолане, (4) – 1M LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в сульфолане, (5) – 1M LiPF<sub>6</sub> в сульфолане

Таким образом, предложенный подход позволяет с достаточной степенью точности оценить температуры плавления растворов литиевых солей в сульфолане по изломам на температурных зависимостях расчетной плотности.

Работа выполнения в рамках государственного задания: тема № 121111900148-

1. D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, H. J. C. Berendsen, J. Comput. Chem., 26, 2005, 1701.

## **СЕКЦИЯ: ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ**

### ***КОНВЕРСИОННАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ НЕСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА***

**М.Н. Бобров, С. Киреева, А.С. Игошева**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия  
mikh-bobrov@ya.ru

Современные гальванохимические производства все больше уделяют внимание технологическим решениям, направленным на исключение соединений шестивалентного хрома из процессов подготовки и финишной обработки металлов. К сожалению, существующие и применяемые на практике составы конверсионной обработки, такие как оксидирование, пассивирование и др., зачастую содержат в своем составе хромовый ангидрид или иные соединения на основе Cr (VI).

Большинство технологических операций конверсионной обработки предполагают химическое воздействие на металлическую подложку в тонком приповерхностном слое с целью образования на металле изоляционного, защитного, декоративного слоя, состоящего из нерастворимых соединений металла основания в виде окислов, хроматов, фосфатов и др.

В последнее время широкое внимание среди компонентов неорганической природы, применяемых в качестве основы для конверсионной обработки, уделяется соединениям молибдена, ванадия, олова, фторсодержащим солям. В настоящей работе приведены результаты исследований двух различных конверсионных покрытий, полученных с использованием бесхроматных соединений.

В качестве первой системы было исследовано получение конверсионной оксидной пленки на образцах алюминиевого деформируемого сплава марки АД 31 и чистого электролитического алюминия марки А97 из растворов на основе:

- молибдата натрия
- фтористых солей натрия и аммония
- хлористого олова (II)

Образцы с полученной оксидной пленкой из модельных растворов испытывали на коррозионную стойкость в камере солевого тумана и оценивали адгезию нанесенного лакокрасочного покрытия (ЛКП). Оценка результатов исследований проводилась в сравнении с образцом оксидной пленки на образцах алюминия А97 и сплава марки АД31, полученной из раствора состава №12 карты 71 по ГОСТ 9.305 – 84.

Сравнительные испытания образцов в камере солевого тумана в соответствии с ГОСТ 9.905 – 2007 и ГОСТ 9.308-85 показали, что оксидная пленка, сформированная на поверхности из модельного состава раствора на основе хлористого олова (II) по защитным свойствам не уступает пленке, полученной из раствора сравнения по ГОСТ 9.305 – 84. Как показали эксперименты после 72 часов экспозиции питтинга и иных коррозионных повреждений на исследуемых образцах не зафиксировано.

Для проверки адгезионных характеристик испытываемых образцов проводилось нанесение ЛКП марки на химически оксидированную поверхность и определение адгезии в соответствии с ГОСТ 15140 – 78 методом решетчатых надразов в исходном

состоянии и после увлажнения дистиллированной водой. Оценка адгезионных характеристик образцов пленок химического оксидирования, полученных из модельных растворов на основе перманганата калия и хлорного олова составляет 1 балл, в то время как адгезия образца, оксидированного в растворе сравнения с содержанием шестивалентного хрома, составляет 3 балла.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что предлагаемые бесхроматные составы позволяют получить химические окисные покрытия на деталях из алюминия и его сплавов, обеспечивающих надежную защиту от коррозии и удовлетворительную адгезию лакокрасочных покрытий, являются экологически безопасными.

В качестве второй системы было исследовано химическое конверсионное покрытие, нанесенное с целью усиления коррозионных свойств оцинкованных гальваническим способом деталей. Получение пассивной конверсионной пленки проводилось из растворов следующего состава:

- однозамещенного фосфата натрия и сульфата никеля
- молибдата натрия и ванадата натрия

Получение конверсионного покрытия проводилось на образцах из стали Ст3 с нанесенным цинковым покрытием из цинкатного электролита с блескообразующей добавкой А1DM. Предварительная подготовка образцов перед технологической операцией нанесения конверсионного покрытия включала в себя химическое и электрохимическое обезжиривание в щелочных растворах, активацию в растворе соляной кислоты и осветление цинкового покрытия в растворе азотной кислоты. После каждой подготовительной операции проводилась тщательная промывка образцов в дистиллированной воде.

Образцы с нанесенным конверсионным покрытием из модельных растворов испытывали на коррозионную стойкость в камере солевого тумана, камере тепла и влаги и методом «Корродкот». Оценка результатов исследований проводилась в сравнении с образцом конверсионной пленки, содержащей соединения Cr (VI) на оцинкованных образцах Ст3, полученной из раствора состава №1 карты 81 по ГОСТ 9.305 – 84.

Сравнительные испытания полученных образцов в камере солевого тумана и камере тепла и влаги показали, что конверсионная пленка, сформированная на поверхности из модельного состава раствора на основе смеси молибдата натрия и ванадата натрия по защитным свойствам не уступает пленке, полученной из раствора сравнения по ГОСТ 9.305 – 84. Как показали эксперименты после 48 часов экспозиции питтинга и иных коррозионных повреждений на исследуемых образцах не зафиксировано.

Таким образом, исследуемые и опробованные на практике модельные составы позволяют получить конверсионное защитное покрытие на оцинкованных деталях, обеспечивающих дополнительную повышенную защиту от коррозии в сравнении со стандартным способом получения конверсионной хроматной пленки.

1. В. Г. Матыс, В. А. Ашуйко, Л. Н. Новикова Конверсионные покрытия на цинке, полученные из молибдат-фосфатных растворов с добавками ионов переходных металлов // Труды БГТУ, 2019, серия 2, № 2, С. 127–136
2. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов.– М.: Металлургия, 1986. 368 с.

## **ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МДО-ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В КОРОТКО ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ**

**П.И. Бутягин , С.С. Арбузова , А.И. Кондратенко, А.В. Большанин**

АО «МАНЭЛ», ул. Владимира Высоцкого 28, стр.12, Томск, Россия  
pavel.butyagin@manel.ru

В настоящее время технология микродугового оксидирования (МДО) с длительностью импульсов напряжения и тока меньше 500 мкс получает всё большее применение в приборостроении, машиностроении.

В процессе МДО в зоне микроплазменного разряда развиваются высокие температуры и давление (2000°C и 600В соответственно) [1]. При таких условиях, когда короткое время воздействия микроплазменного разряда – 50...500 мкс, происходит оплавление поверхности подложки, быстрый отвод выделившегося тепла и формирование микроучастков МДО-покрытия сложного состава из ионов металла подложки и компонентов электролита. В последствие, в течение времени МДО, эти микроучастки полностью закрывают поверхность металла, формируя МДО-покрытие. Указанные условия протекания МДО-процесса позволяют получать покрытия с низкой шероховатостью (т.е. не требуется дополнительная механическая обработка поверхности покрытия), хорошей адгезией и высокой прочностью. Такие покрытия весьма перспективны при производстве деталей оптических приборов, корпусов планшетов, ноутбуков, корпусов других приборов. Они обладают высокой коррозионной стойкостью, устойчивы к истиранию, образованию плесневых грибов, обладают оптическими свойствами.

Нами проведены исследования свойств МДО-покрытий, полученных в условиях серийного производства. Установлено, что частота следования импульсов в интервале 500...400 Гц существенно влияет на скорость формирования покрытия и не влияет на качество покрытия. В тоже время увеличение длительности импульса от 100 до 300 мкс и напряжения от 350 до 600В приводят к изменению качества покрытия. С ростом указанных параметров МДО в покрытии формируется нестехиометрическая структура шпинели  $FeAl_2O_4$ , когда получали черное МДО-покрытие, и  $Al_2O_3$ , когда проводили эксперимент в электролите для получения белого покрытия. Меняются пористость, шероховатость покрытия, Ra - от 1,0 до 2,1 мкм и микротвердость от 340 до 670 HV.

1. Мамаев А.И., Бутягин П.И. Формирование слоистых градиентных покрытий на алюминии и его сплавах.// Физика и химия обработки материалов.-1998-№2.- С.57-59.



## **МНОГОФАКТОРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ**

**Д.А. Гукасов, В.А. Терешкин**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия  
electrochem2020@technolog.edu.ru

Сегодня производство электроники, в том числе печатных плат, в России приобретает ключевое стратегическое значение. Одним из важнейших технологических процессов изготовления печатных плат является гальваническая металлизация, он представляет собой формирование токопроводящих участков (проводников, металлизированных отверстий, контактных площадок, концевых разъемов, ламелей и пр.) на поверхности печатной платы и внутри переходных отверстий. Современное направление развития конструкции многослойных печатных плат направлено на создание высокоплотных структур. Именно поэтому на сегодняшний день для обеспечения прецизионности от металлизации требуется высокий уровень распределения по поверхности и внутри отверстий и высокая пластичность осаждаемой меди.

Объектами исследования стали свойства медного покрытия: пластичность и микротвердость. Пластичность один из основных критериев качества осаждаемой меди. Вызвано это тем, что температурные коэффициенты расширения у диэлектрика и меди разные, поэтому при высокой температуре медь подвергается растяжению вдоль отверстия. Это растяжение, в зависимости от конструкции печатной платы, может составлять от 1% до 2%. Чтобы столб медного покрытия внутри отверстия выдержал такое растяжение без разрыва, медь должна обладать необходимой пластичностью. Изучение микротвердости медного осадка проводилось для выявления ее корреляции с пластичностью. Исследования проводилось с помощью методики двухуровневого полно-факторного эксперимента [1], как средства планирования, которая состоит в варьировании факторов и получении количественной оценки их влияния на отклик.

Цель исследования – выбор параметров, наиболее оказывающих влияние (температура, концентрация блескообразующей добавки, концентрация выравнивающей добавки, концентрация серной кислоты, концентрация сернокислой меди) на пластичность и микротвердость медного осадка, а также выявление корреляции пластичности и микротвердости.

Гальваническое медное покрытие изучалось с помощью определения пластичности методом относительного удлинения по методике ОСТ 107.460092.004.01-86 [2] на разрывной машине ЭЛ-РЭМ. На медные образцы накладывается растяжение и строится зависимость усилия растяжения от перемещения образца до разрыва в Н/мм. Микротвердость по Виккерсу исследовалась по методике ГОСТ 9450-76 [3] на микротвердомере ПМТ-3.

1. В.В. Налимов. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В.В. Налимов, Н.А. Чернова. – Москва: Наука, 1965. – 340.
2. ОСТ 107.460092.004.01-86. Отраслевой стандарт. Платы печатные типовые технологические процессы. – Москва: Изд-во стандартов, 1987. – 297 с.
3. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Москва: Изд-во стандартов, 1977. – 34 с.

# **ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НЕПРОФИЛИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОД-ИНСТРУМЕНТОМ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИМПУЛЬСОВ ТОКА С ПЕРЕМЕННЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ЗАПОЛНЕНИЯ**

**А.Т. Идрисов<sup>1</sup>, Т.Р. Идрисов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение Образовательный центр «ФЛАГМАН», г. Одинцово, ул. Кутузовская, д. 11  
askiarus@gmail.com

<sup>2</sup>ООО "СЕМАТ", г. Москва, территория инновационного центра СКОЛКОВО, ул. Большой бульвар, д. 42, стр. 1  
timur.idrisov@semat.ru

Электрохимическая обработка непрофилированным электрод-инструментом — перспективный способ обработки, позволяющий получить сложную форму простым по форме электродом-инструментом (ЭИ). Данный процесс характеризуется высокой прогнозируемостью процесса съема материала во всех точках обрабатываемой поверхности за счет простой геометрии ЭИ [1].

Однако при движении ЭИ относительно заготовки по сложной траектории скорость подач по одной или нескольким осям периодически меняется от нуля до заданного значения и обратно. При постоянных параметрах технологического тока скорость анодного растворения зависит от скорости движения ЭИ, следовательно непостоянство скорости подачи приводит к погрешности обработки. Такого рода погрешность представлена на рисунке 1 и иллюстрируется рисунком 2, а.



Рисунок 1 – Вид отпечатка полученного в импульсном режиме с постоянным коэффициентом заполнения импульса (0,5). На концах паза в области остановки и смены направления движения ЭИ наблюдаются большой съем металла.

Для снижения указанной погрешности в окрестности замедления или ускорения привода ЭИ предлагается менять коэффициент заполнения импульсов в соответствии с рисунком 2, б.

Однако при использовании коротких импульсов тока необходимо также учитывать нестационарный характер установления электродных потенциалов [2], который обуславливает нелинейность зависимости скорости растворения от коэффициента заполнения импульсов (рисунок 3).

Эксперименты проводились на лабораторном 3-х координатном электрохимическом станке со специальным генератором, работающим как на постоянном токе, так и в импульсном режиме. Электрод-инструмент стержневого типа без изоляции боковой поверхности, диаметр — 0,2 мм. Заготовка — сталь 12Х18Н10Т, используемый электролит — водный раствор нейтральной соли NaNO<sub>3</sub>. Экспериментальные отпечатки (рисунок 3, а) получались при многократном проходе ЭИ

над обрабатываемой поверхностью вдоль одной оси координат станка. Глубина отпечатков измерялась с помощью микрометрического индикатора часового типа.

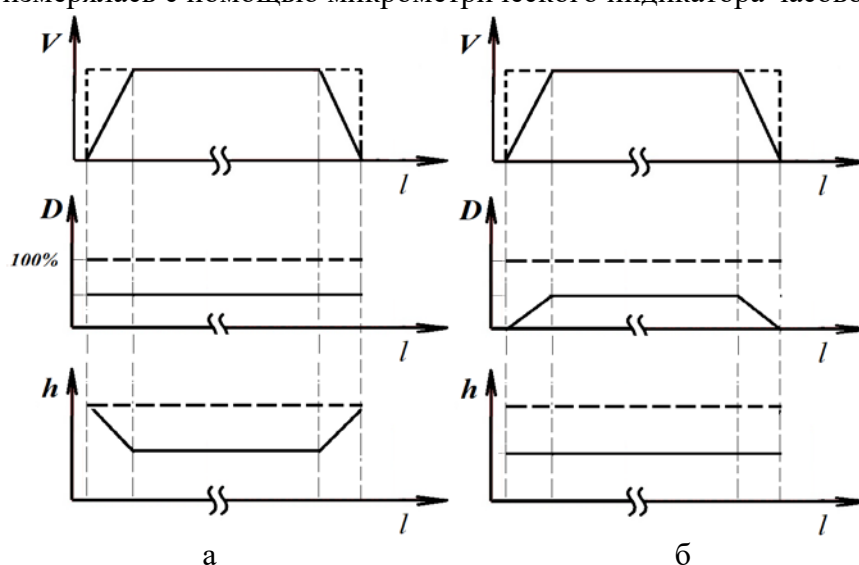


Рисунок 2 – Графики изменений скорости подачи вдоль траектории, коэффициента заполнения импульсов, глубины формируемого следа. Пунктиром выделены идеальные характеристики (*а* — с постоянным, *б* — с переменным коэффициентом заполнения)

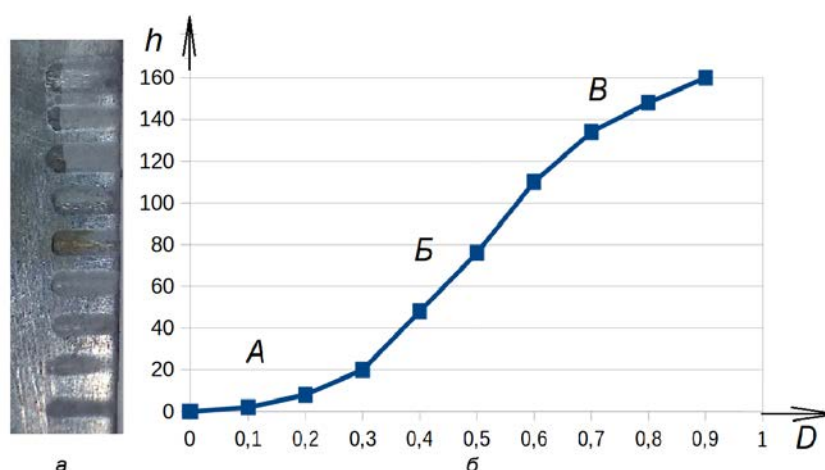


Рисунок 3 – Фотография экспериментальных отпечатков (*а*) и графики (*б*) зависимости глубины  $h$  отпечатка от коэффициента заполнения импульсов  $D$ .

Малый угол наклона участка «А» (рисунок 3, *б*) графика зависимости  $h$  от  $D$  можно объяснить затратами части электрической энергии импульсов на переходные процессы, в частности, на заряд двойного электрического слоя. Далее следует линейный участок «Б». При значении  $D$  выше 0,6 (участок «В») угол наклона снижается, что связано с избыточным газонаполнением межэлектродного промежутка. Данную зависимость можно учитывать при выборе параметров импульсов на участках траектории непрофилированного ЭИ с изменяющейся скоростью подачи.

1. Многокоординатная электрохимическая обработка аэродинамических поверхностей непрофилированными электрод-инструментами. А.Н. Зайцев. Вестник УГАТУ №2 2000 г. С.189-194.
2. Т.Р. Идрисов, А.Н. Зайцев, Электрохимическая обработка микросекундными импульсами биполярного тока. - LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 156с.

## **ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НИОБИЯ ДЛЯ РОТОРА КРИОГИРОСКОПА**

**М.А. Окунев, А.Р. Дубровский, С.А. Кузнецов**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, «ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук»,  
Академгородок, 26а, Апатиты, 184209, Россия  
m.okunev@ksc.ru

Получение тонких сверхпроводящих покрытий ниобия является необходимой составной частью технологии при создании устройств навигационной техники. Одним из таких устройств является криогироскоп. Его основным элементом является быстро вращающийся сферический ротор. Подвес ротора обеспечивается взаимодействием магнитного поля со сверхпроводником. В качестве сверхпроводника использовали ниобий, поскольку он имеет высокую критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

Разрабатываемый ротор криогироскопа должен быть сплошным, легким и прочным. Установлено, что материалом, удовлетворяющим этим требованиям, является углесталл [1]. Он хорошо совместим с покрытием ниобия, полученным электролизом солевого расплава. Существует множество методов получения покрытий ниобия, но лишь электролитический метод позволяет получать равномерные покрытия на подложках сферической формы [2].

После электролиза в солевом расплаве покрытие ниобия соответствовало 9 классу чистоты обработки поверхности. Для снижения энергозатрат при раскручивании ротора криогироскопа проводили электрохимическое полирование покрытия с целью достижения 12 класса чистоты обработки поверхности. В работе использовали классический электролит – смесь  $H_2SO_4$ -HF(9:1), катодом служил тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000.

Ниобий – активный металл и он взаимодействует с кислородом воздуха, что приводит к деградации покрытия, и, как следствие, к ухудшению сверхпроводящих свойств, поэтому для защиты покрытия проводили оксидирование с получением пленки  $Nb_2O_5$ . В качестве электролита использовали 1% раствор  $H_3PO_4$ , катодом служил молибден.

После каждого технологического этапа использовали различные методы исследования покрытий: рентгенофазовый анализ, оптическая микроскопия, масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектроскопия. Пленки пентаоксида ниобия исследовали также методами спектроскопической эллипсометрии и электрохимической импеданс-спектроскопии.

Таким образом, предлагаемая схема получения покрытий ниобия включает в себя следующие ключевые стадии: электрохимическое осаждение, электрополирование, анодное оксидирование.

1. Дубровский А.Р., Окунев М.А., Макарова О.В., Махаев Е.А., Кузнецов С.А. Выбор материала подложки для нанесения сверхпроводящего покрытия // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89, № 5. С. 612-618.
2. Dubrovskiy A.R., Okunev M.A., Makarova O.V., Kuznetsov S.A. Superconducting niobium coatings deposited on spherical substrates in molten salts // Coatings. 2018. V. 8. 213.

## **ТОКОВАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА $Cu(I)$ НА СПЛАВАХ $Cu-Zn$**

**А.А. Севостьянова, М.Ю. Кутепова, С.Н. Грушевская, О.А. Козадеров**

Воронежский государственный университет,  
Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018, Россия  
belyanskaya\_98@mail.ru

В связи с проблемой глобального потепления одной из приоритетных задач в последние десятилетия является разработка альтернативных и возобновляемых источников энергии. В качестве наиболее перспективного вида возобновляемого топлива традиционно рассматривается газообразный водород, который можно получить в условиях относительно низкого уровня негативного воздействия на экологию в процессе фотоэлектрокаталитического разложения воды. В этом случае предъявляется ряд особых требований к полупроводниковым материалам электрода. Оксиды металлов, к которым, в частности, относятся оксиды меди и цинка, обладают рядом важных преимуществ по сравнению с другими материалами [1-3]. Они характеризуются довольно высокой химической и термической стабильностью, широким спектром доступных способов получения и подходящим набором оптоэлектронных свойств, зависящих от размера, кристалличности и наноструктуры.

Анодное окисление металлов и сплавов – один из методов получения оксидных пленок с контролируемым составом, размером и наноструктурой. Толщина пленки может регулироваться по величине пропущенного заряда, а наноструктура во многом определяется исходным химическим составом сплава.

Цель данной работы – определить толщину наноразмерной оксидной пленки, преимущественно представленной оксидом  $Cu(I)$ , анодно сформированной в водном деаэрированном растворе 0,1 М КОН на сплавах  $Cu-Zn$  с содержанием цинка от 34 до 50 ат. %. Поскольку при анодном окислении ток, регистрируемый в цепи поляризации, отражает не только скорость процесса анодного оксидообразования, но и скорость активного растворения компонентов сплава, то для корректного кулонометрического определения толщины оксидной пленки необходимо найти токовую эффективность  $\eta$  процесса анодного оксидообразования:

$$\eta = Q_c / Q_a.$$

Здесь  $Q_c$  – катодный заряд восстановления оксидной пленки,  $Q_a$  – анодный заряд, зарегистрированный в ходе анодного окисления сплава.

Перед каждым экспериментом электрод подвергался механической полировке и катодной подготовке в течение 300 с при потенциале  $-1,2$  В (ст.в.э.). После этого проводилось анодное окисление (с регистрацией тока и заряда) при потенциале  $-0,17$  В (ст.в.э.), что, согласно [4, 5], отвечает формированию оксида  $Cu(I)$ . Если на сплавах с относительно низким содержанием цинка (34 и 38 ат.%) анодный ток быстро (за 250-350 с) спадает до нуля, то на сплавах с более высоким содержанием цинка (44 и 50 ат.%) удается продлить время анодного окисления до 600 с и выше, и таким образом увеличить плотность накопленного анодного заряда (табл. 1).

После окончания анодного потенциостатического окисления сплава проводилось обновление раствора в электрохимической ячейке (в атмосфере аргона) для удаления растворимых продуктов окисления. После обновления раствора осуществлялась катодная потенциодинамическая поляризация при скорости сканирования потенциала 1 мВ/с (рис. 1) от коррозионного потенциала до  $-1,2$  В (ст.в.э.).

Таблица 1 – Плотность анодного, катодного зарядов и токовая эффективность процесса образования оксида Cu(I) на сплавах Cu-Zn в 0,1 М КОН

Содержание цинка в сплаве, ат.%	Плотность анодного заряда, мКл/см <sup>2</sup>	Плотность катодного заряда, мКл/см <sup>2</sup>	Токовая эффективность, %	Толщина пленки оксида Cu(I), нм
34	7,2	7,1	98,6	8,7
38	14,2	9,8	69,0	12,0
44	16,8	7,6	45,2	9,3
50	16,7	7,6	45,6	9,3

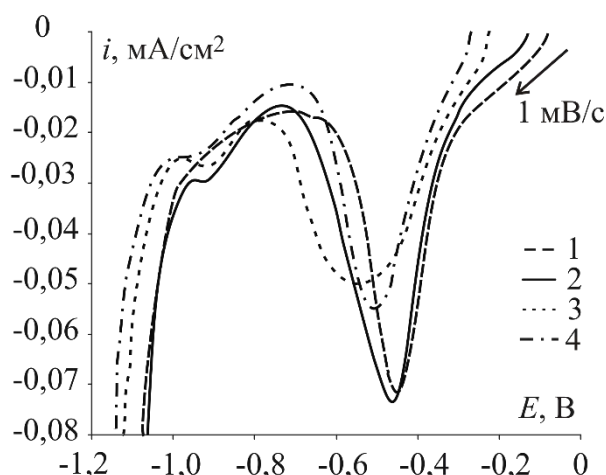


Рисунок 1 – Катодные вольтампрограммы на сплавах после их анодного окисления и обновления раствора 0,1 М КОН: 1 - 34, 2 - 38, 3 - 44, 4 - 50 ат.% Zn

На катодных вольтамперограммах (рис. 1) наблюдается катодный максимум при потенциалах около  $-0,5$  В (ст.в.э.), что, согласно [4, 5], соответствует потенциалам восстановления оксида Cu(I) на меди и ее сплавах с содержанием цинка до 30 ат.%. Катодный заряд, рассчитанный как площадь под катодным пиком, заметно снижается с ростом содержания цинка в сплаве (табл. 1), несмотря на увеличение анодного заряда.

На всех сплавах катодный заряд меньше, чем анодный. Таким образом, токовая эффективность процесса анодного оксидообразования оказывается меньше 100% и уменьшается с увеличением концентрации (табл. 1). Следовательно, по мере увеличения концентрации цинка все большее значение приобретают процессы активного растворения компонентов сплава. Толщина оксидной пленки Cu(I), рассчитанная с учетом токовой эффективности, составляет от 8 до 12 нм.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351.

1. F. Tezcan, A. Mahmood, G. Kardaş, J Mol Struct, 1193, 2019, 342.
2. S. Masudy-Panah, R. Siavash Moakhar, C.S. Chua, H.R. Tan, T. I. Wong, D. Chi, G.K. Dalapati, ACS Applied Materials & Interfaces Mater Interfaces, 8, 2016, 1214.
3. A. Kargar, Y. Jing, S.J. Kim, C.T. Riley, X. Pan, D. Wang, ACS Nano, 7, 2013, 11112.
4. F.H. Assaf, S.S. Abd El-Rehim, A. Zaky, Brit Corr J, 36, 2001, 143.

5. A. Vvedenskii, S. Grushevskaya, S. Ganzha, D. Eliseev, L.I. Abakumova, J Solid State Electrochem, 18, 2014, 3437.

## **НОВЫЕ БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ С ТИОМОЧЕВИННЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ**

**Н.Г.Сосновская<sup>1</sup>, Н.В.Истомина<sup>1</sup>, Г.Н.Чернышева<sup>2</sup>, И.Б.Розенцвейг<sup>2</sup>,  
Н.А.Корчвин<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Ангарский государственный технический университет, Чайковского, 60,  
г. Ангарск, 665835, Россия

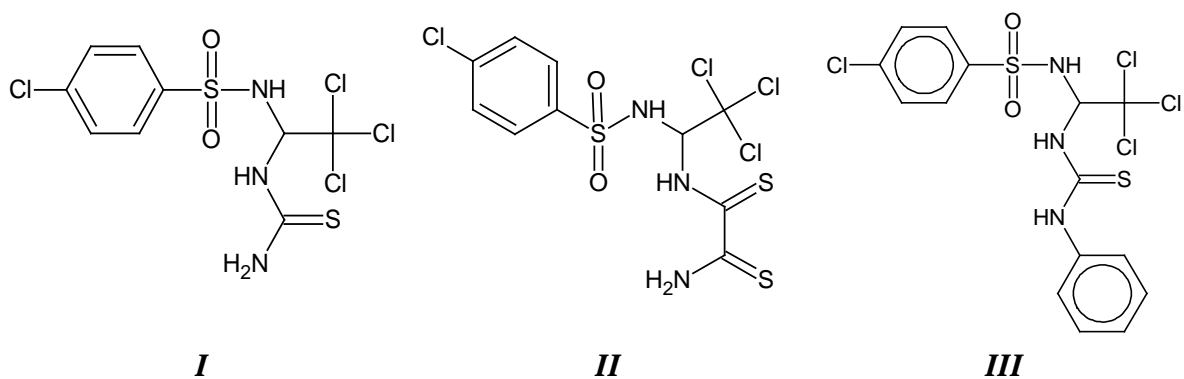
<sup>2</sup> Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Фаворского, 1,  
г. Иркутск, 664033, Россия  
sosnina148@mail.ru

Получение блестящих никелевых покрытий непосредственно в электролитической ванне является важной задачей современной гальванотехники. Блестящие покрытия не только придают обрабатываемым деталям декоративный вид, но и улучшают многие другие характеристики поверхности [1]. На качество получаемых покрытий оказывают влияние тип применяемого электролита, технологические параметры электролиза, характер подачи тока в ванну и введение специальных добавок в электролит никелирования. Последний фактор определяет наиболее существенное воздействие на качество наносимых покрытий. Добавки вводятся в концентрации 0,01-10 г/л с первоочередной задачей – получение блестящих покрытий, однако при этом разнонаправленно могут существенно меняться другие характеристики. Поэтому получение деталей определенного функционального назначения требует использования добавок разнообразной структуры и стимулирует постоянную разработку новых добавок.

Отсутствие единой теории блескообразования определяет, как правило, эмпирический подход к разработке новых добавок. В настоящее время исследовано большое число органических соединений, которые позволяют получать блестящие никелевые покрытия. Однако в практической гальваностегии применяют некоторые из них, которые входят в технологические рецептуры электролитов блестящего никелирования. По наличию в структуре определенных фрагментов блескообразующие добавки разделены на два класса, причем чаще всего в электролитах используют два или более органических соединения, относящихся как к первому, так и ко второму классу. Наиболее распространенными добавками являются сахарин (представитель органических сульфонамидов, первый класса) и бутиндиол (второй класс блескообразователей) [2]. Ранее [3] нами были исследованы структурные аналоги сульфонамидов – трихлорэтиламиды сульфоновых и карбоновых кислот, которые показали высокую эффективность блескообразующего действия в электролите Уотса.

Тиомочевина, которая позволяет получать блестящие осадки многих металлических покрытий, не входит в состав стандартных электролитов блестящего никелирования, поскольку при ее использовании в этом направлении существенно ухудшаются некоторые важные характеристики поверхности. Тем не менее, тиомочевина [4] и ее производные [5] интенсивно исследуются и при получении никелевых покрытий. Учитывая эти факты, мы изучили влияние тиокарбонильных производных трихлорэтиламидов (*I*, *II*, *III*) на качество гальванических никелевых покрытий.

Блескообразующее действие тиокарбонильных производных трихлорэтиламидов (*I*, *II*, *III*) исследовали в термостатируемой электрохимической ячейке емкостью 200 мл. в сульфатном электролите состава (г/л): NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 240, NaCl – 15, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 30, pH 4,8±0,2. Температура 50±1 °С. Толщина наносимого никелевого покрытия во всех случаях составляла 20 мкм. Качество покрытий на начальном этапе оценивали визуально. Основными критериями оценки качества никелевого покрытия являлись блеск и пористость получаемого покрытия.



Показано, что все добавки обладают блескообразующим действием и их эффективность зависит от концентрации добавки и плотности тока. Добавка *I* концентрацией 0,015-0,03 г/л при плотности тока 14-18 А/дм<sup>2</sup> дает блестящее покрытие с выходом по току 97-98 %. Добавка *II* концентрацией 0,01-0,03 г/л при плотности тока 7-14 А/дм<sup>2</sup> дает блестящее покрытие с выходом по току 98-99 %. Добавка *III* концентрацией 0,1-0,2 г/л при плотности тока 4-8 А/дм<sup>2</sup> дает блестящее покрытие с выходом по току 97-99 %. Максимальный показатель блеска получен с добавкой трихлорэтиламида с тиомочевинным заместителем (*I*) и составляет 176 единиц блеска. Соединение *II* и *III* также дают блестящие никелевые покрытия с показателем блеска, соответственно, 165 и 158 единиц. Во всех случаях были получены покрытия, обладающие низкой пористостью (1,0-2,3 пор/см<sup>2</sup>), что существенно ниже, чем пористость покрытия, полученного в присутствии тиомочевины (около 60 пор/см<sup>2</sup>).

Методом рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа проведен элементный анализ никелевых покрытий. Установлено, что вхождение серы в состав покрытия не является определяющим фактором для получения необходимого блеска. Так покрытия с добавками *II* и *III* получаются блестящими, однако не содержат в своем составе серу, что по мнению авторов [6] является определяющим для получения блестящих покрытий с серосодержащими добавками.

Таким образом, представленные результаты показывают, что введение структурных фрагментов в органическую молекулу с известным блескообразующим действием позволяют получать блескообразователи новой структуры.

1. Sadiku-Agboola O., Sadiku E.R., Biotidara O.F // Int. J. Phys. Sci. 2012. V. 7. P. 349.
2. Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. 438 с.
3. Сосновская Н.Г., Иванова А.О., Никитин И.В. и др. // Изв. Вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. № 1. С. 106.
4. Mohanty U.S., Tripathy B.C., Das S.C., Misra V.N. // Metallurgical and materials Transactions. B. 2005. V. 36B. P. 737-741.
5. Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Синеговская Л.М., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27. № 4. С. 4-11.



6. Навинскене О., Моцкуте Д. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С.163-166.

## **ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

**В.Ю. Турыгин, М.Н. Бобров, М.С. Лянгасов, К.В. Вотинцева**

ООО «НПО Процесс», 194044, Россия, г. Санкт-Петербург, улица Чугунная, дом 14,  
литера К, помещение 4Н  
mail@nproprocess.ru

Электрофоретические покрытия - это процесс образования в водных растворах органических лаков под действием электрического поля, осадка на аноде или катоде и последующее его термоотверждение с формированием полимерной пленки. Существуют две разновидности электрофоретического осаждения – анодное и катодное. В водных растворах электрофоретических полимерных лаков при диссоциации первые образуют полианионы, вторые поликатионы. Те и другие под действием постоянного электрического тока переносятся на изделие, которое в первом случае является анодом, во втором катодом. Окончательно покрытие формируется при нагревании в результате термического отверждения плёнкообразователей, входящих в состав электрофоретических лаков.

Сегодня поговорим о технологии и оборудовании для нанесения декоративных катафорезных лаков. В линии нанесения декоративных электрофоретических покрытий, первой автоматической линии такого типа в России, применены лаки производства турецкой фирмы «ГАЛЬВАНО МОНДО» (GALVANO MONDO).

Преимущества электрофоретических лаковых покрытий

- Лак на водной основе - это раствор с низким содержанием летучих органических соединений (ЛОС) и пониженной пожароопасностью.
- Снижение воздействия на работников опасных материалов (тех же ЛОС).
- Снижение потерь лака и компонентов за счёт наиболее полного переноса лака из раствора на поверхность (до 95 %). Потери обусловлены только выносом раствора с деталями
- Обеспечивает высококачественную воспроизводимую отделку (стабильность цвета на больших партиях деталей) при низких затратах на техническое обслуживание.
- Обеспечивает более эффективную загрузку подвесок, что приводит к увеличению производительности.
- Превосходная рассеивающая способность обеспечивает равномерное покрытие даже на сложных деталях.
- Достаточно экономичный процесс.

Электрофоретические покрытия используются в основном для декоративных целей, наиболее часто в производстве мебельной фурнитуры, производстве самой мебели (столы, стулья, домашние стеллажи и т.д.) в ювелирной промышленности, для отделки отдельных видовых частей и деталей в автомобиле и самолётостроении. Хотя производятся и могут поставляться лаки повышенной стойкости, выдерживающие до 540 часов в камере солевого тумана (лаки серии “Mondoclear 4000” и “Mondoclear 270”). Покрытия могут наноситься на различные виды сталей, алюминий и их сплавы, медь и её сплавы, а так же сплавы ЦАМ (Zamak) из которых собственно изготавливается часть мебельной фурнитуры. Лаки могут наноситься как на вышеуказанную основу непосредственно, могут и по нанесённым на эти основы покрытиям, например на

никелевое, медное и внедрённое нами покрытие золотым лаком по тонкому слою (около 0,1 мкм) серебра, покрытие.

Для нанесения непосредственно на конкретное изделие без промежуточных слоёв покрытия технологический процесс должен включать в себя очистку металла от масел и прочих органических загрязнений (обезжиривание), затем очистку от окисных плёнок (травление) при необходимости, активацию при необходимости и межоперационные промывки в воде. Затем изделие погружается в ванну с раствором электрофоретического лака. Перед и после нанесения лака необходимо промывать изделие в воде 3 категории (согласно ГОСТ Р 58431-2019). Далее рекомендуется (но не обязательно) обработка в осушающем растворе. Ну и далее следует термообработка для формирования твердой полимерной пленки. Диапазон температур отверждения для стандартных лаков 130-180 градусов. Отверждение производится в интервале от 20 до 45 минут в зависимости от температуры.

Для контроля стабильной работы технологического процесса и непосредственно ванны нанесения лакового покрытия необходимо обеспечить стабильное качество воды (с постоянной электропроводностью) при промывных операциях и приготовлении раствора лака (3-я категория). Так же необходим ежедневный контроль концентрации раствора лака и пермеата (система растворитель-вода) путём измерения коэффициента преломления света раствора и проверка электропроводности раствора лака и пермеата. Также необходимы механическая фильтрация раствора ванны и ультрафильтр. Для проведения процесса необходим источник тока с относительно высоким напряжением до 70-120 вольт в зависимости от размера ванн. Рабочие напряжения чаще встречаются в пределах 40-60 В, но большие значения необходимы для регулировки интенсивности окраски и увеличения толщины осаждаемых слоёв при необходимости. При этом токи, протекающие через подвеску, не превышают более 20-30 А (соотв. 0,1-0,25 А/дм<sup>2</sup>) в начале процесса и в конце довольно непродолжительного процесса (до 1,5-2 мин) падает до 0, т.к. образующаяся плёнка не электропроводна. Для достижения оптимального результата в системе стоимость покрытия – толщина и качество наносимого покрытия, рекомендуется линию делать автоматической.



Рисунок 1 - Автоматическая линия нанесения декоративных электрофоретических покрытий

## **ПОДСЕКЦИЯ: СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ**

### ***ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МДО-ПОКРЫТИЙ***

**С.С. Арбузова, П.И. Бутягин, А.В. Большанин, Н.Ю. Федотов**

АО «МАНЭЛ», ул.Владимира Высоцкого 28, стр.12, Томск, Россия  
svetlana.arbuzova@manel.ru

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов зависит как от количества примесей или специально введенных в сплав добавок, так и от качества покрывающей его защитной пленки. Легирующие присадки меди, кремния, марганца, никеля, кобальта, железа значительно улучшают механические свойства, но снижают коррозионную стойкость. Естественную оксидную пленку алюминия не считают достаточной для защиты основного металла (сплава) от коррозии, эту пленку искусственно утолщают и уплотняют в зависимости от требований, предъявляемых к изделиям [1].

Одним из перспективных методов формирования таких защитных покрытий является метод микродугового оксидирования (МДО). Известно, что коррозионные свойства МДО-покрытий на алюминии и его сплавах могут изменяться в значительной степени от состава электролита и условий проведения процесса МДО. Однако актуальным остается вопрос установления взаимосвязи между технологическими параметрами МДО процесса и коррозионной стойкостью получаемого покрытия.

В данной работе представлены результаты изучения формирования покрытий на поверхности алюминиевых сплавов: АМг, Д16, АК12 методом микродугового оксидирования в анодном режиме из фосфатных электролитов различного состава. Показано, что состав электролита влияет на морфологию формируемого покрытия и, следовательно, на его защитные свойства.

Коррозионную стойкость оценивали в процессе ускоренных испытаний как в соляном тумане, так и в 3% NaCl. Параллельно с испытаниями под действием растворов разрушающих оксидное покрытие проводились испытания на воздействие влаги. Показано, что МДО-покрытия обладают хорошими защитными свойствами в условиях атмосферной коррозии.

Установлено, что изменение режима формирования оксидно-керамических покрытий приводит к изменению количества пор, их размера и толщины покрытия. Увеличение толщины МДО-покрытия приводит к улучшению его стойкости в коррозионных средах. Управление пористой структурой покрытия позволяет обеспечивать требуемую коррозионную стойкость готового изделия. Показано, что нанесение покрытия микродуговым оксидированием на сплавы с пониженной коррозионной стойкостью (Д16) увеличивает срок их службы.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что существуют зависимости между такими технологическими факторами процесса МДО, как его электрические параметры, состав электролита и коррозионно-защитная способность сформированных покрытий. Знание этих зависимостей и корректное их применение на практике позволит управлять процессом МДО алюминиевых сплавов, получать покрытия с достаточно высокими защитными свойствами.

1. Ергалиев Д.С., Рамазанова Ж.М. и др // Труды международного симпозиума «Надежность и качество», 2016., Т.2., С. 97.

## ***РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ИНТЕРКОННЕКТОРОВ ТОТЭ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ***

**А.Н. Бушуев, И.В. Толстобров, О.В. Елькин, Н.С. Саетова, М.С. Бобро,  
А.И. Анкудович, А.В. Кузьмин**

ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», ул. Московская, 36,  
Киров, 610000, Россия  
an\_bushuev@vyatsu.ru

В данной работе предложен способ получения термостойких защитных покрытий на нержавеющей стали 08X17T, которая может быть использована в качестве материала интерконнекторов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Предлагаемый подход основан на послойном электроосаждении никеля, кобальта и марганца в гальваностатическом режиме с последующей термообработкой в вакууме и окислительной атмосфере.

На первом этапе был проведен отбор материалов, которые можно использовать для изготовления интерконнекторов ТОТЭ. Были выбраны следующие сплавы, представленные на отечественном рынке: ХН78Т, Х20Н80, 15Х25Т, 08Х18Н10Т, 12Х18Н9Т, 08Х18Т, Х18, 08Х17Т, 14Х17Н2. Для выбранных сплавов были проведены испытания на жаростойкость при температуре эксплуатации ТОТЭ по ГОСТ 6130-71 «Металлы. Методы определения жаростойкости» и определены значения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР). Проведенные испытания показали, что ни один из сплавов не удовлетворяет требованиям по жаростойкости в незащищенном виде, а линейная зависимость термического расширения в диапазоне температур 20–870 °С наблюдается только для стали 08Х17Т, значение ТКЛР которой составляет  $12,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что близко значениям ТКЛР керамических материалов, используемых для изготовления ТОТЭ. Таким образом, в качестве подложки была выбрана сталь марки 08Х17Т.

Для определения параметров электроосаждения, были сняты циклические вольтамперные кривые в электролите, содержащем сульфаты кобальта (II) и марганца (II). Разность потенциалов между пиками осаждения кобальта и марганца составила 480 мВ. Такая большая разность потенциалов не позволяет осаждать из данного раствора оба металла одновременно. В работе [1] для обеспечения совместного осаждения Со и Мп из водных электролитов применялись комплексообразователи, в том числе диметилсульфоксид (ДМСО). Однако, введение 10 масс.% ДМСО в электролит привело к росту разности потенциалов между пиками осаждения кобальта и марганца до 540 мВ. Таким образом, введение ДМСО в электролит для совместного осаждения металлов нецелесообразно.

Электроосаждение проводили в гальваностатическом режиме в четыре этапа: нанесение адгезионного слоя никеля, нанесение основного слоя никеля, нанесение слоя кобальта, нанесение слоя марганца. Для определения оптимальных толщин и отношения марганца к кобальту, варьировали количество пропущенного через электролизер электричества, что позволило получить различные соотношения  $\delta_{\text{Со}}/\delta_{\text{Мп}}$ . После завершения электролиза образцы подвергали термообработке в два этапа: в вакууме в

течение 4 ч и на воздухе в течение 5 ч при температуре 850 °С. Микрофотографии поперечных сечений образцов приведены на рисунке 1.

Исследование фазового состава полученных покрытий методом рентгенофазового анализа показало, что в ходе окислительного отжига наблюдается образование оксида хрома (III) и фаз  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ . Кроме того, происходит диффузия марганца в слой оксида хрома, что приводит к образованию термодинамически стабильной фазы  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ .

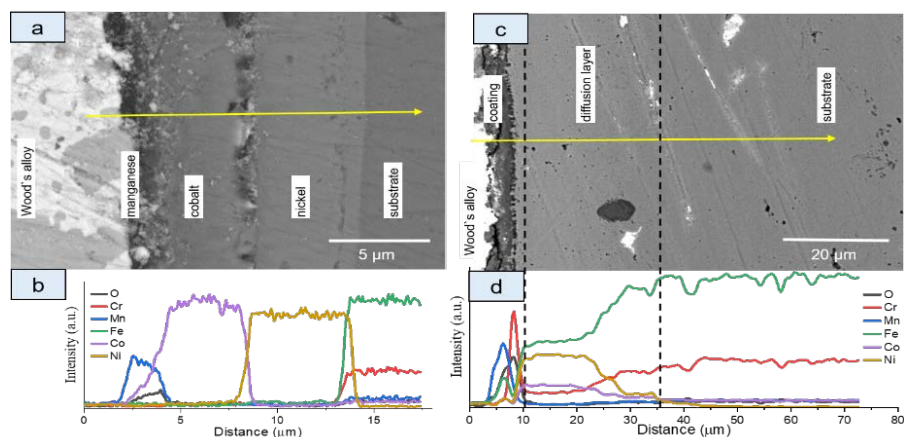


Рисунок 1 – СЭМ-изображения и профили распределения элементов поперечных сечений образцов стали 08X17T после электроосаждения слоев никеля, кобальта и марганца (a, b) и окислительного отжига (c, d).

Испытания на жаростойкость образцов из стали 08X17T с полученными покрытиями проводили в течении 100 часов.

Изучение микроструктуры по толщине покрытий показало, что с ростом продолжительности испытаний толщина покрытий возрастает, однако после 50 часов толщина остается практически неизменной, что указывает на остановку процесса окисления. Также не наблюдается растрескивания покрытия или образования пор. При этом, скорость коррозии непокрытой стали в 3–5 раз выше, чем образцов с покрытием, а в зависимости массы образцов от продолжительности испытания не наблюдается плато. Образцы с отношением толщин слоев кобальта и марганца ( $\delta_{\text{Co}}/\delta_{\text{Mn}}$ ) 1,5/0,5 мкм обладали наилучшей термостойкостью, поскольку покрытия меньшей толщины являются пористыми и в порах продолжается процесс коррозии, а при общей толщине покрытия более 4 мкм возникают большие внутренние напряжения и покрытия отслаиваются.

Электрическое сопротивление покрытий измеряли четырехзондовым методом при температуре 850 °С, что соответствует средней температуре эксплуатации ТОТЭ, в течении 100 часов.

В ходе испытаний удельное электрическое сопротивление образца увеличивается с  $3,36 \cdot 10^{-3}$  до  $3,50 \cdot 10^{-3}$  Ом·см<sup>2</sup>, что можно объяснить огрублением микроструктуры покрытия, приводящим к ухудшению электрического контакта [2].

Таким образом, метод послойного электроосаждения никеля, кобальта и марганца позволяет получать термостойкие покрытия, имеющие значительно меньшее удельное электрическое сопротивление, чем верхний предел удельного сопротивления интерконнекторов 0,1 Ом·см<sup>2</sup>. Наилучшие защитные свойства продемонстрировало покрытие с соотношением электроосаждаемых слоев кобальта и марганца  $\delta_{\text{Co}}/\delta_{\text{Mn}} = 1,5/0,5$  мкм.

1. Н.Н. Zhang, С.Л. Zeng, Preparation and Performances of Co–Mn Spinel Coating on a

- Ferritic Stainless Steel Interconnect Material for Solid Oxide Fuel Cell Application, J. Power Sources, Vol. 252, 2014, P. 122–129.
2. A. Bushuev, O. El'kin, I. Tolstobrov, Y. Chetvertnykh, M. Bobro, N. Saetova, A. Kuzmin, Development of SOFC Interconnects Based on Industrial Steels with Oxide Coating, Energies, Vol. 16, 2023, 1237.

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ С ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ В БОКОВОЙ ЦЕПИ НА СКОРОСТЬ ХЛОРИДНОЙ КОРРОЗИИ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ**

**Е.А. Ильина, О.А. Козадеров**

Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1,  
Воронеж, 394018, Россия  
ok@chem.vsu.ru

Применение органических соединений для снижения скорости хлоридной коррозии арматуры в бетоне обусловлено, прежде всего, наличием различных функциональных групп в структуре ингибиторов. При этом важно соблюдать баланс между эффективностью ингибирующего действия и экологичностью используемых веществ. Перспективными являются длинноцепочечные жирные кислоты и их соли, которые получены из сырья для производства растительных масел, а также из продуктов их переработки.

Задача работы – оценить влияние добавок аммонийных солей органических кислот, характеризующихся наличием в структуре ОН-группы, на скорость хлоридной коррозии арматурной стали (марка 35ГС) в зависимости от концентрации добавки и длины углеводородного радикала.

Перечень исследуемых органических аммонийных солей с гидроксильной группой в боковой цепи с указанием структурных формул и условных обозначений приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Структурные формулы и условные обозначения соединений

Структурная формула	Условное обозначение
	C1OH1
	C5OH1
	C17OH1
	C17OH2

Электрохимические измерения проводились в контрольном растворе, представляющем собой водную вытяжку из бетона с добавлением активирующего компонента 1 М NaCl, а также в водной вытяжке из бетона с добавлением как 1 М NaCl, так и органического соединения, концентрацию которого варьировали от 0,1 до 2,0 г·дм<sup>-3</sup> с учетом его растворимости.

Потенциал свободной коррозии стали  $E_{кор}$  определяли методом хронопотенциометрии, регистрируя его значение в течение 30 мин. Поляризационные кривые получены методом вольтамперометрии сканированием потенциала (0,2 мВ/с) в интервале от ( $E_{кор} - 30$ ) до ( $E_{кор} + 30$ ) мВ. Оценка скорости коррозии проведена методом поляризационного сопротивления.

Выявлено ингибирующее действие изученных аммонийных солей по отношению к коррозии арматурной стали. Максимальный ингибирующий эффект (40%) наблюдается для добавки С5ОН1 в концентрации 1,0 г·дм<sup>-3</sup>. Скорость коррозии в средах с ингибирующими добавками по сравнению с контрольным раствором представлена на рис. 1.

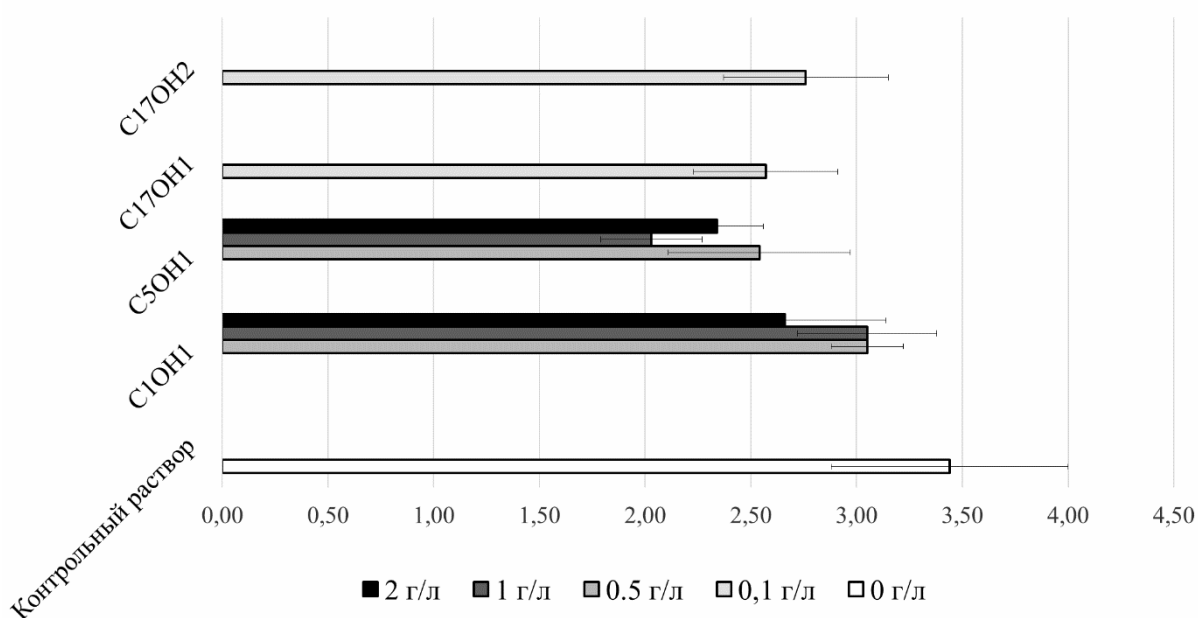


Рисунок 2 - Скорость коррозии в токовых единицах  $i_{кор}$  [мкА/см<sup>2</sup>] в исследуемых средах

Установлена взаимосвязь ингибирующего эффекта добавки с ее строением и концентрацией. При постоянстве количества ОН-групп можно отметить рост ингибирующего эффекта с ростом длины углеводородного радикала. Для добавки С1ОН1 (СН<sub>3</sub>-радикал) с концентрацией 0,5 и 1,0 г·дм<sup>-3</sup> наблюдается снижение тока коррозии на 11%, с концентрацией 2,0 г·дм<sup>-3</sup> – на 23 %. Для добавки С17ОН1 (С<sub>17</sub>Н<sub>35</sub>-радикал) даже при низкой концентрации (расчетное значение 0,1 г·дм<sup>-3</sup>) наблюдается довольно заметный ингибирующий эффект, составляющий 25%. Увеличение количества ОН-групп до двух (С17ОН2) при неизменной длине углеводородного радикала немного снижает ингибирующий эффект (до 20%).

Проведенное исследование позволяет заключить, что аммонийные соли с гидроксильной группой в боковой цепи представляют собой класс органических соединений – производных длинноцепочечных жирных кислот – с невысоким ингибирующим действием по отношению к хлоридной коррозии арматурной стали.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-01144, <https://rscf.ru/project/22-23-01144/>

**ИНГИБИРОВАНИЕ ХЛОРИДНОЙ КОРРОЗИИ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ  
ОРГАНИЧЕСКИМИ АММОНИЙНЫМИ СОЛЯМИ С  
ДИМЕТИЛАМИНОГРУППОЙ В БОКОВОЙ ЦЕПИ**

**К.А. Ткаченко, О.А. Козадеров**

Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1,  
Воронеж, 394018, Россия  
ok@chem.vsu.ru

Использование органических ингибиторов является достаточно эффективным методом борьбы с коррозией железобетонных конструкций. Особое внимание уделяется поиску и синтезу соединений, обеспечивающих качественную защиту в присутствии значительных количеств хлоридов. Актуальными являются разработка и производство ингибиторов на основе нетоксичного, возобновляемого и доступного сырья, к примеру, длинноцепочечных жирных кислот, их солей, растительных масел и отходов их переработки.

Задачи работы – оценка противокоррозионной эффективности аммонийных солей органических кислот в рамках одного класса веществ с разной длиной углеводородного радикала по отношению к коррозии арматурной стали (марка 35ГС) и установление взаимосвязи ингибирующего эффекта ингибитора с его строением и концентрацией в растворе.

Электрохимические измерения проводились в различных рабочих растворах на основе водной вытяжки из бетона: 1) в водной вытяжке из бетона, приготовленной путем экстракции из цемента марки М-500 дистиллированной водой; 2) в водной вытяжке из бетона с добавлением активирующего компонента – NaCl, концентрация 1 моль·дм<sup>-3</sup>; 3) в водной вытяжке из бетона с добавлением активирующего компонента (1 моль·дм<sup>-3</sup> NaCl) и органического соединения в различной концентрации (от 0,1 до 2,0 г·дм<sup>-3</sup>). Структурные формулы исследованных соединений приведены на рис. 1.

Методом хронопотенциометрии определяли потенциал свободной коррозии стали  $E_{кор}$ , регистрируя его значение в течение получаса. Вольтамперометрически получены поляризационные кривые в диапазоне потенциалов от ( $E_{кор} - 30$ ) до ( $E_{кор} + 30$ ) мВ, по которым проведен расчет скорости коррозии  $i_{кор}$  методом поляризационного сопротивления. Скорость развертки – 0,2 мВ/с.

Выявлено ингибирующее действие изученных аммонийных солей по отношению к коррозии арматурной стали, которое составляет от 20% до 70%. Значения плотности тока коррозии в средах с ингибирующими добавками по сравнению с контрольным раствором представлены на рис. 1.



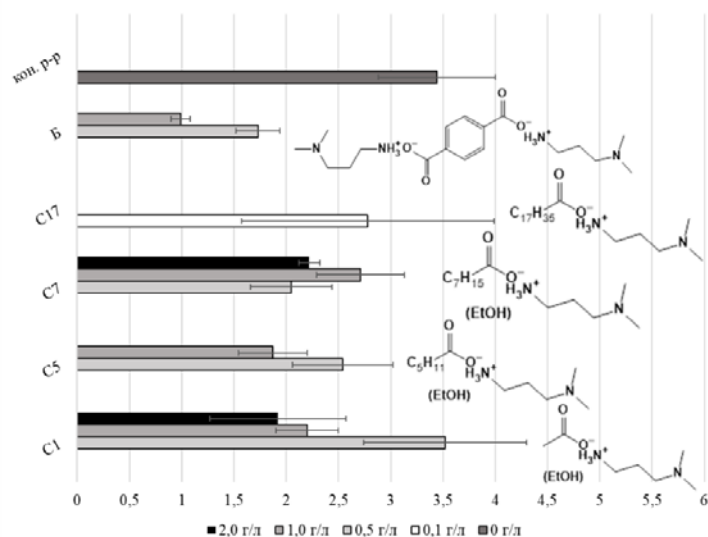


Рисунок 3 - Скорость коррозии арматурной стали  $i_{кор}$  [мкА/см<sup>2</sup>] в хлоридной среде с различными ингибиторами

Установлена взаимосвязь ингибирующего эффекта добавки с ее строением и концентрацией. В целом можно отметить замедление коррозионных процессов с ростом длины углеводородного радикала и количества внесенного компонента, а также при наличии в молекуле ароматического кольца. Несистемность же результатов для соединений С7 и С17 обусловлена не до конца изученным механизмом ингибирования и низкой растворимостью. Данные результаты соотносятся и с адсорбционными характеристиками, найденными квантовохимическим методом DFT (рис. 2).

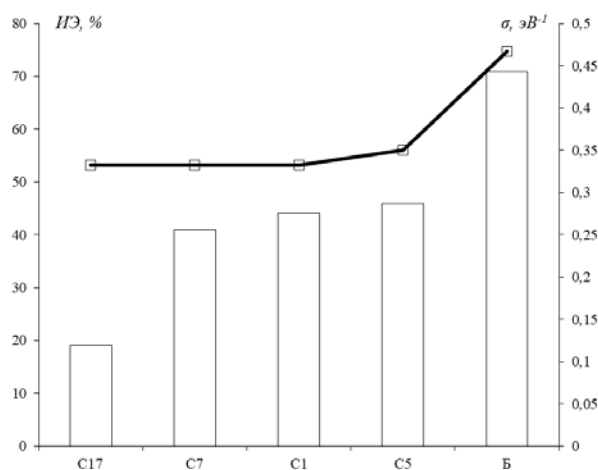


Рисунок 2 -. Диаграмма корреляции ингибирующего эффекта (ИЭ) добавок и их квантово-механической мягкости ( $\sigma$ )

Таким образом, проведенный анализ позволяет заключить, что аммонийные соли с диметиламиногруппой в боковой цепи представляют собой достаточно перспективный класс органических ингибиторов хлоридной коррозии арматурной стали.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-01144, <https://rscf.ru/project/22-23-01144/>

## ПОДСЕКЦИЯ: ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

### *ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ*

А.А. Давтян, А.Е. Доценко, Л.Г. Седун, Е.С. Печенкина

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический университет), кафедра технологии электрохимических производств  
arman\_dawtyan@mail.ru

Вольтамперные характеристики (ВАХ) являются одной из важнейших характеристик процессов массопереноса в электромембранных системах и широко используются при теоретических и экспериментальных исследованиях [1]. Для оценки электрохимических характеристик мембран был применен метод мембранной вольтамперометрии. В работах [2, 3] показана возможность использования данного метода для изучения электрохимических свойств ионообменных мембран.

Объектами исследования были выбраны серийно выпускаемые в промышленном масштабе гетерогенные мембраны производства ООО «Щекино-Азот», - катионообменная мембрана МК-40 и анионообменные мембраны МА-40, МА-41 и МА-41п, уравновешенные с раствором сульфата никеля.

Снятие ВАХ проводилось в четырехкамерной ячейке. Ионообменная мембрана располагается между двумя поляризуемыми электродами, а падение потенциала определяют с помощью двух хлорсеребряных электродов. Определение характеристических точек проводилось графическим методом путем нахождения точки пересечения касательных.

Каждый участок вольтамперной кривой несет определенную информацию об электротранспортных свойствах мембранной системы: из омического участка кривой можно определить электросопротивление мембраны; величина предельного электродиффузионного тока ( $i_{пр}$ ) является важным фактором для выбора рабочей плотности тока в процессе электродиализа; в области сверхпредельных токов могут проявиться как гидродинамические, так и структурные особенности электромембранных систем. Подъем тока выше предельного обусловлен проявлением эффекта экзальтации предельного тока, вызывающего гравитационную конвекцию [2].

Для характеристики мембран использовались: наклон омического участка ( $i/\Delta E$ ), величина плотности предельного электродиффузионного тока ( $i_{пр}$ ,  $mA/cm^2$ ), потенциалы, соответствующие наступлению предельного ( $\Delta E_{пр}$ , мВ) и сверхпредельного ( $\Delta E_{кр}$ , мВ) состояния, а также протяженность плато предельного тока ( $\Delta_{plat}$ , мВ). Параметры ВАХ для исследуемых мембран приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры вольтамперных характеристик исследуемых мембран в растворе сульфата никеля с концентрацией 0,01 н

Исследуемая мембрана	$i_{пр}$ , $mA/cm^2$	$\Delta E_{пр}$ , мВ	$\Delta E_{кр}$ , мВ	$\Delta_{plat}$ , мВ	$i_{пр}^*$ , $mA/cm^2$	s
МА-40	2,2	446,0	1429,0	983,0	1,33	0,65
МА-40	1,0	704,0	1611,0	976,0	1,97	-0,50

МА-41	2,2	456,5	1500,0	1043,5		0,11
МА-41п	2,0	833,0	1900,0	1067,0		0,01

Как видно из таблицы мембран МК-40, МА-41 и МА-41п наклон омического участка поляризационной кривой примерно одинаков, так как вклад мембраны в общее сопротивление электромембранной системы существенно меньше, чем прилегающих диффузионных слоев раствора. Предельная плотность тока для мембраны МА-40 в два раза меньше, что может быть связано со склонностью смолы ЭДЭ-10П, являющейся активным веществом мембраны, к комплексообразованию. Комплексообразование приводит к большой деформации матрицы ионита, углеводородные цепи сближаются и объем гелевой фазы уменьшается. Подобные процессы согласно [4] могут приводить к уменьшению объема смолы до 10%.

Длина плато  $\Delta_{\text{plat}}$  характеризует способность электромембранной системы к развитию электроконвекции и интерпретируется как область перехода от диффузионного механизма транспорта ионов к электроконвективному. Сокращение длины плато свидетельствует о том, что нестабильный режим электроконвекции, сопровождаемый появлением нестационарных вихрей, начинается при меньшем значении скачка потенциала. Возрастание наклона плато по отношению к оси потенциалов отвечает более интенсивному протеканию электроконвекции в стабильном режиме.

По величинам предельных электродиффузионных плотностей тока, их смещений можно судить о селективности гетерогенных ионообменных мембран, что дает достаточно полную информацию об электрохимическом поведении мембран в процессе поляризации.

$$i_{\text{пр}}^* = \frac{z \cdot D \cdot F \cdot C}{\delta \cdot (1 - t)}$$

где  $i_{\text{пр}}^*$  – плотность предельного электродиффузионного тока для идеально селективной мембраны;  $C$  – исходная концентрация раствора;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $F$  – число Фарадея;  $D$  – коэффициент диффузии раствора электролита;  $z$  – зарядовое число противоиона.

Для оценки снижения селективности введем безразмерную величину смещения предельной плотности тока для данной мембраны относительно идеально селективной мембраны:

$$s = \frac{i_{\text{пр}} - i_{\text{пр}}^*}{i_{\text{пр}}^*}$$

Анализ ВАХ позволяет сделать вывод, что поляризация мембраны влечет за собой снижение ее селективности и повышение электросопротивления системы  $i_{\text{пр}} > i_{\text{пр}}^*$  свидетельствует о неидеальной селективности гетерогенных мембран [6].

Другими словами, в процессе поляризации гетерогенные мембраны, содержащие достаточное количество равновесного раствора, значительно ухудшают свои электрохимические характеристики.

1. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Уртенев М. Х. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 766.
2. Лоза Н.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Березина Н.П. // Электрохимия.– 2006.– Т. 42, N 8.– С.907-915.
3. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Лоза Н.В., Сычева А.А.-Р. // Электрохимия. 2007. – Т.43. – N 12. – С. 1417-1427.

4. Салдадзе К.М., Копылова – Валова В.Д. комплексообразующие иониты (комплекситы) – М.: Химия, 1980., 336с.

## ***ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ***

**А.Е. Доценко, А.А. Давтян, Е.С. Печенкина**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический университет), кафедра технологии электрохимических производств  
makeit1337@yandex.ru

В настоящее время мембранные технологии широко используют в области защиты окружающей среды. Такие технологии являются безреагентными, а, значит, экологически чистыми [1, 2, 3]. Электродиализ является перспективным методом для решения этих задач [4]. Однако транспортные свойства ионообменных мембран в растворах содержащих ионы переходных металлов мало изучены.

Одной из важнейших проблем электродиализа является проблема снижения концентрационной поляризации, определяющей экономичность и конструкцию электродиализа. Важнейшим параметром, характеризующим поляризацию мембран при электродиализе, является предельная плотность тока. Поэтому нами были проведены исследования, посвященные изучению влияния ионов меди на концентрационную поляризацию гетерогенных ионообменных мембран.

Объектами исследования служили катионитовая мембрана МК-40 и анионитовые мембраны МА-40, МА-41 и МА-41п отечественного производства, уравновешенные с раствором сульфата никеля различной концентрации.

Для снятия вольтамперных характеристик (ВАХ) мембран применялись проточная четырех камерная ячейка с двумя рабочими камерами, разделенными исследуемой мембраной, потенциостат-гальваностат Ellins 20X и высокоомный вольтметр ВР-11.

Полученные ВАХ для всех ионообменных мембран имеют характерную форму с тремя участками, имеющими различный наклон к оси потенциалов: линейный участок омического изменения тока, переходящий в наклонный участок - плато предельного тока. Специфическую особенность ВАХ электромембранных систем - наличие области вторичного подъема тока связывают с появлением в растворе дополнительных переносчиков тока - ионов  $H^+$  и  $OH^-$  вследствие гетеролитической реакции диссоциации молекул воды и с появлением на межфазной границе нестабильного электроконвективного перемешивания, возникающего в результате воздействия электрического поля на пространственный электрический заряд в приповерхностном обедненном слое раствора.

Величина предельного тока определялась графическим методом путем нахождения точки пересечения касательных к начальному участку ВАХ и к участку предельного тока. Значения предельных токов всех исследуемых мембран приведены в таблице 1.

Удельная электропроводность исследуемых мембран рассчитывалась из угла наклона омического участка ВАХ по формуле:

$$\chi_{уд} = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{S}$$

где  $\chi_{уд}$  – удельная электропроводность, мСм/см<sup>2</sup>;

$\frac{1}{R}$  – тангенс угла наклона омического участка ВАХ, мОм<sup>-1</sup>;  
 $d$  – толщина мембраны, см;  
 $S$  – площадь мембраны, см<sup>2</sup>.

Таблица 1 – Значения предельных токов и удельной электропроводности исследуемых мембран

Исследуемая мембрана	Концентрация, Н	$i_{пр}$ , мА/см <sup>2</sup>	$\chi_{уд} \cdot 10^{-4}$ , мСм/см <sup>2</sup>
МА-40	0,01	2,2	0,33
	0,05	8,7	2,25
МА-40	0,01	1,0	0,07
	0,05	2,7	0,20
МА-41	0,01	2,2	0,33
	0,05	3,5	0,40
МА-41п	0,01	2,0	0,13
	0,05	8,0	0,86

Из таблицы видно, что с увеличением концентрации увеличивается значение предельного тока и удельной электропроводности. Для катионообменной мембраны МК-40 значение предельных токов и удельная электропроводность выше, чем для анионитовых мембран МА-40 и МА-41. Для мембраны МА-41п значения предельного тока соизмеримы с предельным током для МК-40, возможно это связано с тем, что мембрана МА-41п имеет макропористую слабосшитую структуру.

Таким образом, можно сделать вывод величина предельного тока, и удельная электропроводность зависит от вида мембран и концентрации равновесного раствора.

1. Письменская, Н. Д. Методы защиты среды обитания в техносфере: учеб. пособие / Н. Д. Письменская, В. В. Ганыч, В. В. Никоненко. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т. – 2007. – 140с.
2. Березина, Н. П. Электрохимия мембранных систем / Н. П. Березина. –Краснодар: Кубан. гос. ун-т, – 2009. – С.7.
3. Strathmann, H. Ion-Exchange Membrane Separation Processes / H. Strathmann. – Amsterdam: Elsevier, – 2004. – 360p.
4. Жуков, А. И. Методы очистки производственных сточных вод / А. И. Жуков, И. Л. Монгайт, И. Д. Родзиллер – М.: Химия. – 1996. – 345с.

### ***ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ДИФФУЗИОННУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МФ-4СК***

**Л. Г. Седун, Е. С. Печенкина**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия  
 laracat2014@mail.ru

Диффузионная проницаемость мембран является свойством, снижающим селективность переноса ионов в процессе электродиализа и обратного осмоса [1]. Этим

обусловлена практическая значимость измерений этой характеристики мембран. С другой стороны, диффузионная проницаемость характеризует сопротивление мембраны потоку массы, которое определяется наличием и извилистостью транспортных путей, т.е. структурой мембраны. Механизм формирования и структура транспортных путей, по которым движутся ионы в полимерных мембранах, во многом определяются физическими и химическими свойствами полимерного каркаса [2].

В качестве объекта исследования была выбрана катионообменная мембрана отечественного производства МФ-4СК, уравновешенная растворами серной кислоты, сульфата никеля и сульфата меди.

Диффузионная проницаемость измерялась по методике диффузии «в чистую воду» в непроточной двухкамерной ячейке с объемом «водной» и «солевой» камер 190 см<sup>3</sup> и скоростью протока в них 40 и 45 мл/мин соответственно. Скорость протока подбиралась так, чтобы влияние диффузионных пограничных слоев на формирование градиента движущей силы можно было пренебречь [3], т.е. в области, где интегральный коэффициент диффузионной проницаемости не зависел от скорости протока.

Выявлено, что диффузионная проницаемость гомогенной перфторуглеродной мембраны МФ-4СК зависит от природы противоиона. Рост концентрации равновесных растворов сульфатов переходных металлов приводит к снижению диффузионной проницаемости катионообменной мембраны МФ-4СК. Влияние двухзарядных катионов на диффузионную проницаемость объясняется особенностями их электростатического и координационного взаимодействия с функциональными группами.

Возникающий на границах мембраны градиент концентраций является основной движущей силой для диффузии ионов. Следовательно, с увеличением градиента концентраций поток диффузии также должен возрастать.

Результаты исследования концентрационных зависимостей диффузионной проницаемости мембраны МФ-4СК могут быть использованы для расчета транспортно-структурных параметров [4].

Согласно литературным данным, параметр  $\beta$  отражает изменение диффузионного потока через мембрану с ростом концентраций и может принимать значения:  $\beta > 1$  или  $\beta < 1$ . Случай  $\beta > 1$  отвечает возрастающему характеру коэффициентов диффузионной проницаемости с ростом концентрации соли. Случай же  $\beta < 1$  означает снижение этих коэффициентов по мере роста градиента концентрации. Параметр  $\alpha$  может принимать значения от  $-1$  до  $+1$ . Случай  $\alpha = 1$  означает параллельное расположение фаз в мембране,  $\alpha = 0$  - хаотичное, а  $\alpha = -1$  – последовательное.

Из билигарифмических зависимостей  $\lg(-q) - \lg(c)$  рассчитаны структурные коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$ :

$$\beta = \frac{d\lg(-q)}{d\lg c} \quad \alpha = \frac{\ln\left[\frac{f_2}{1-\beta}\right]}{\ln\left[\frac{P^*}{D_+}\right]}$$

Рассчитанные коэффициент  $\beta$  и параметр  $\alpha$  представлены в (табл. 1).

Как видно из таблицы во всех случаях получены  $\beta < 1$ , что означает снижение коэффициентов диффузии по мере роста градиента концентрации.

Таблица 1 – Структурные коэффициенты для мембраны МФ-4СК

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>
$\alpha$	0,66	-1,0	1,0
$\beta$	0,32	-0,67	0,55

При переходе к сульфатам переходных металлов происходят структурные изменения внутри мембраны. Изменение параметра  $\alpha$  указывает на возможность переориентации фаз по отношению к направлению потоков заряда и массы. Переориентация происходит в направлении от хаотичного  $\alpha = 0$  к параллельному в сульфате меди и последовательному в сульфате никеля.

1. Березина, Н.П. Структурная организация ионообменных мембран: Учебное пособие / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко. - Краснодар: Кубан. гос. ун-т., 1996. – 49 с.
2. Zabolotsky, V.I. Effect of structural membrane inhomogeneity of transport properties / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko // J. Membr. Sci. - 1993. - V.79. - P. 181-198.
3. Дамаскин, Б. Б., Электрохимия: Учебник для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
4. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко – М.: Наука, 1996, - 392 с.

### ***ЕМКОСТНАЯ ДЕИОНИЗАЦИЯ ВАНН УЛАВЛИВАНИЯ***

**Д. А. Трофимец, Д.В. Агафонов**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия  
ditrofimanaec131459@mail.ru

Меднение и никелирование являются одними из распространенных гальванических процессов. Ионы тяжелых металлов, остающиеся в ваннах улавливания гальванических цехов и в дальнейшем попадающие в сточные воды, наносят большой урон окружающей среде. В данной работе исследовалась возможность извлечения ионов никеля и меди из растворов методом емкостной деионизации (ЕДВ). Метод ЕДВ начал обретать популярность в сфере обессоливания воды, в первую очередь из-за низких энергозатрат, так как он позволяет работать в области термодинамической устойчивости воды. Также к преимуществам можно отнести длительный срок службы электродов и нулевое вторичное загрязнение [1]. Принцип действия метода емкостной деионизации основан на заряде двойного электрического слоя и схож с работой суперконденсаторов. Под действием электрического поля происходит адсорбция катионов на поверхности отрицательно заряженного электрода, а анионов – на поверхности положительно заряженного. Для регенерации электродов производят размыкание электрической цепи или переполюсовку, в следствие чего ионы десорбируются обратно в раствор, а полученный концентрат удаляется.

Была собрана установка емкостной деионизации. В качестве намазки использовались композиты на основе высокодисперсных углеродных материалов, таких как: активированный уголь САВОТ Norit W35, синтетический графит МСМВ и активированный уголь Norit DLC Supra 30. Для исследования возможности удаления ионов меди были подготовлены растворы сульфата меди с концентрациями 150 мг/л, 300 мг/л и 600 мг/л. На электроды подавалась разница потенциалов 0,8 В, длительность эксперимента составляла 3000 с. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения изменения концентрации ионов меди

Композит	Изменение концентрации ионов меди, мг		
	CuSO <sub>4</sub> – 150 мг/л	CuSO <sub>4</sub> – 300 мг/л	CuSO <sub>4</sub> – 600 мг/л
CABOT Norit W35	0,645	0,608	0,739
MCMB 120 мкм	0,264	0,230	0,514
MCMB 600 мкм	0,545	0,794	0,908
Norit DLC Supra 30	5,008	4,124	6,752

Исходя из результатов первой части экспериментов, в качестве электродного материала для второй части был выбран композит на основе активированного угля Norit DLC Supra 30. Удаление ионов никеля производилось из растворов сульфата никеля тех же концентрация и при таких же условиях, что и при удалении ионов меди. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения изменения концентрации ионов никеля

Исследуемый раствор	NiSO <sub>4</sub> - 150 мг	NiSO <sub>4</sub> - 300 мг	NiSO <sub>4</sub> - 600 мг
Изменение концентрации ионов никеля, мг	44,100	47,040	47,040

На основании полученных данных можно сделать вывод, что метод емкостной деионизации может быть использован для удаления ионов тяжелых металлов, при условии правильности выбора электродного материала.

1. Oren, Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future / Y. Oren, // Desalination. – 2008. – Vol. 228. – P. 10 – 29.

### ***ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В УСЛОВИЯХ УЖЕСТОЧЕНИЯ НОРМАТИВОВ ПДК***

**В.Ю. Турыгин, Н.А. Харламова, А.В. Соколов**

ООО «НПО Процесс», 194044, Россия, г. Санкт-Петербург, улица Чугунная, дом 14,  
литера К, помещение 4Н  
mail@nproprocess.ru

Качество очистки сточных вод является сейчас одной из наиболее острых проблем российских гальванохимических производств.

До 2020 года в России качество сточных вод должно было соответствовать нормативам по Постановлению Правительства РФ от 29.07.2013 № 644 "Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации", а отдельных случаях (при сбросе сточных



вод в водоемы рыбохозяйственного значения) – нормативам по Приказу министерства сельского хозяйства российской федерации от 13 декабря 2016 года № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». Нормативы ПДК в соответствии с указанными документами представлены в таблице 1.

Таблица 1. Нормативы ПДК по Постановлению 644 и Приказу 552

№ п/п	Состав сточных вод	Нормативы по Постановлению 644, мг/л	Нормативы по Приказу 552 (рыбохозяйственные нормативы) мг/л
1	Хлорид-анион	1000	300
2	Сульфат-анион	500	100
3	Нитрат-анион	50 (по азоту)	40 (9 в пересчете на азот)
4	Медь	1	0,001
5	никель	0,25	0,01
6	цинк	1	0,01
7	Хром трехвалентный	0,5 (хром общий)	0,07
8	Хром шестивалентный	0,05	0,02
9	железо	5	0,1

Нормативы 644 Постановления были реально выполнимы при применении стандартного оборудования очистных сооружений.

В 2020 году вступило в силу Постановление №728 «Об утверждении Правил осуществления контроля состава и свойств сточных вод и о внесении изменений и признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации».

В соответствии с Постановлением 728 органы местного самоуправления городских поселений, округов и муниципальных районов должны были установить нормативы состава сточных вод с учетом эффективности своих очистных сооружений и норм, установленных для сброса сточных вод в водные объекты муниципальными очистными сооружениями соответствующих поселений, округов и районов.

В результате установленные практически по всей стране нормативы качества сточных вод стали намного жестче, чем по Постановлению 644, а во многих случаях и жестче, чем нормативы по Приказу 552. Нормативы ПДК по некоторым городам приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Нормативы ПДК по городам России

№ п/п	Состав сточных вод	Тверь мг/л	Улан-Удэ мг/л	Казань мг/л	Челябинск мг/л	Уфа мг/л	Владимир мг/л
1	Хлорид-анион	90,4	12,52	136,3	73	133	285,03
2	Сульфат-анион	86,4	26,56	106,2	99	112	104,2
3	Медь	0,002	0,0081	0,003	0,0029	0,007	0,01
4	никель	0,01	0,23	0,024	0,017	0,0038	0
5	цинк	0,021	0,105	0,042	0,03	0,038	0,06
6	Хром трехвалентный		0,146 (сумм)	0,01	0,029	0,01	0

7	Хром шестивалентный	0,01		0,02	0,091	0,01	0
---	---------------------	------	--	------	-------	------	---

Исходя из статистики нормативов, установленных по городам и районам России с 2020 года, возможно сформировать две группы нормативов:

1. Нормативы приближенные к нормам ПДК для рыбохозяйственных водоемов (близко к значениям по Приказу 552)
2. Нормативы более жесткие, чем нормы ПДК по Приказу 552

В первом случае при проектировании новых или реконструкции (техническом перевооружении) существующих очистных сооружений для достижения нормативов кроме стандартных операций очистки сточных вод гальванохимических производств целесообразно:

а) Организовать канализование и нейтрализацию отработанных растворов и электролитов в отдельные системы с последующим отделением шлама и выпариванием (либо утилизацией) фильтрата. Такие меры позволят снизить и концентрации анионов и уменьшить нагрузку на очистные сооружения в целом.

б) Дополнить очистные сооружения системами глубокой доочистки по металлам, обычно ионообменными (в отдельных случаях с применением специальных ионообменных смол).

Во втором случае целесообразно исключить сброс сточных вод гальванохимических производств в системы канализации с организацией оборотного водоснабжения производства. Для организации оборотного водоснабжения очистные сооружения дополняются чаще всего системами обессоливания на базе установок обратного осмоса с последующим выпариванием концентрата.

В докладе представлена принципиальные схемы очистных сооружений и видео работы автоматизированных очистных сооружений гальванохимического производства.

### ***АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАСТИНЧАТЫХ КОАЛЕСЦЕНТНЫХ СЕПАРАТОРОВ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ***

**Р.А. Хасаев, М.Н. Бобров, К.Г. Каргин**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия  
ya@rhasaev.ru

К качеству очищенной воды после очистных сооружений гальванохимических производств перед сбросом ее в системы канализования предъявляются достаточно жесткие требования. Зачастую, при выборе технологических схем очистки сточных вод не учитываются масло-жировые и нефтесодержащие соединения, неизбежно поступающие в сточные воды при промывке деталей после операций обезжиривания. В свою очередь, накопление данного типа загрязнений может оказывать влияние как на выбор способа, так и на степень очистки и доочистки сточных вод на очистных сооружениях гальванического производства.

Одним из эффективных методов очистки от вышеуказанных загрязнений является использование процесса коалесценции. Под данным термином понимают процесс слияния частиц дисперсной фазы в эмульсиях, пенах, туманах. Как результат, дисперсная фаза укрупняется, стремясь к полному расслоению. Коалесценция происходит самопроизвольно и объясняется стремлением системы достичь минимума свободной энергии [1].

Если присутствующие масло-жировые загрязнения и нефтепродукты в сточных водах не содержат твердых взвесей, то применение коалесценторов является технически оправданным и может исключить использование тонкослойных отстойников. При этом расстояние между пластинами коалесцентного сепаратора могут составлять 6-8 мм. Присутствие в стоках тяжелых взвешенных веществ, таких как, гидроксиды и основные соли металлов, образующихся при реагентном способе очистки сточных вод, приводит в присутствии масло-жировых загрязнений к образованию агломератов, плотность которых близка к плотности воды. Такие агломераты оседают или всплывают слишком медленно, а достигнув поверхности пластин образуют на ней слой трудноудаляемого осадка. Когда толщина слоя шлама становится соизмеримой с расстоянием между пластинами, возрастают скорости потока и происходит вынос выделенных загрязнений, т.е. происходит вторичное загрязнение воды. Но чаще всего при малом расстоянии между пластинами сползающий осадок забивает канал и он прекращает пропускать воду. Поэтому при наличии в сточных водах не только масло-жировых загрязнений и нефтесодержащих соединений, но и твердых взвесей нерастворимых или малорастворимых соединений, расстояния между коалесцентными пластинами следует увеличивать минимум до 10-12 мм.

По всей видимости, при протекании сточной воды, по каналам синусоидального профиля между пластинами-коалесценторами наблюдается три основных механизма изъятия нефтяных и масло-жировых загрязнений: гравитационный, инерционный и адгезионный – «прилипание» капелек нефтесодержащих соединений к олеофильным пластинам.

Адгезионный механизм, является самым «мощным» из трех названных. Основанием для такого предположения служит тот факт, что пластины-коалесценторы почти одинаково хорошо работают в различных положениях (установленные горизонтально, под углом менее 90 градусов, вертикально). Разделение смеси происходит в рабочем зазоре между пластинами из-за разности адгезионного взаимодействия компонентов среды, т.е. воды и масло-жировых загрязнений, с поверхностью пластин. Данная составляющая среды тормозится у поверхности пластин, скапливается вблизи нее, а вода продолжает движение по каналу между пластинами.

При низких концентрациях масло-жировых загрязнений в воде пластины можно располагать горизонтально или с небольшим наклоном для лучшего отвода загрязнений. При высоких концентрациях как масло-жировых загрязнений, так и твердых взвесей в очищаемой воде пластины рекомендуется располагать вертикально во избежание «зашламления» каналов [2].

1. Роев, Г.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов / Г.А. Роев, В.А. Юфин. – М.: Недра, 1987. – 224 с.
2. Яблокова, Математическое моделирование разделения эмульсий в коалесценторах с пластинами волнистого профиля / М.А. Яблокова, А.Ю. Иваненко, Р.А. Хасаев // В Сб. XXIX - Международная научная конференция «Математические Методы в Технике и Технологиях ММТТ- 29». СПб.31 мая – 3 июня 2016 г. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), – 2016. Т.5. – С. 19-25.

## СЕКЦИЯ: ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.

### *ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПИТТИНГА НА КОБАЛЬТЕ ПРИ ЕГО ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ ИЗ ХЛОРИДНОГО РАСТВОРА*

А.Г. Касиков<sup>1</sup>, П. В.Смирнов<sup>2</sup>, В.В. Семушин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Академгородок 26а, Апатиты, 184209, Россия.

<sup>2</sup>АО"Кольская горно-металлургическая компания", Мончегорск, 184507.  
cobalag@yandex.ru

Внедренная в АО Кольская ГМК экстракционная гидрохлоридная технология извлечения кобальта с последующим его осаждением методом электроэкстракции позволила получать металл, по содержанию примесей, соответствующий марки КА1у и «Prime»[1]. Однако качество катодного металла определяется не только содержанием в нем примесных металлов, а зависит еще и от внешнего вида. Ранее электролитный металл периодически имел темный цвет из-за очень развитой поверхности, которая подвергалась окислению и появлению темной пленки. Проведение процесса в оптимальном режиме позволило устранить этот недостаток и получить металл со светлой и гладкой поверхностью [2]. Помимо потемнения поверхности на катодном металле наблюдали питтинг в виде небольших ямок. Это явление было периодическим, а питтинг несущественным, что не приводило к отбраковке металла. В определенный период питтинг стал покрывать весь металл и высокомарочный по содержанию примесей кобальт не стал отвечать техническим условиям по внешнему виду и, как видно из рисунка 1, питтинговые ямки были очень глубокими. Все это вызвало необходимость изучения причин питтингообразования на электролитном кобальте Кольской ГМ.

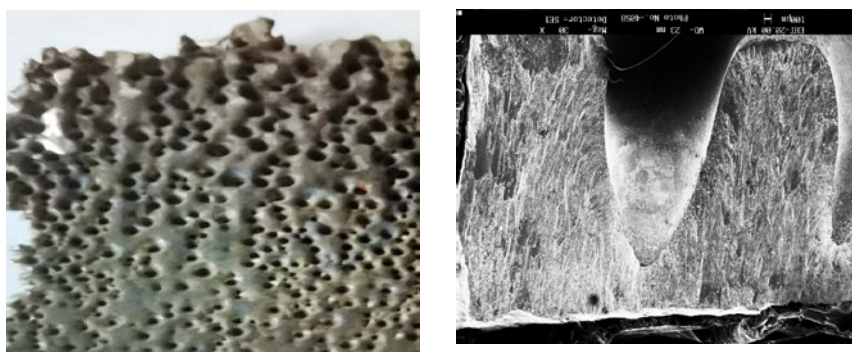


Рисунок 1 - Фотографии питтинга на фрагменте электролитного кобальта и разрез кобальтовой пластины в точке питтинга

Явление питтинговой (ямочной) коррозии является достаточно распространенным явлением и может возникать на многих металлах. В процессе электролитического осаждения металла, как правило, это связано с тем, что повышается адгезия водорода к поверхности и пузырек не отрывается от нее. Как следствие, в этом месте не происходит разряда металла. Существует множество причин, вызывающих

такую коррозию, которая связана как с параметрами электролиза, так и присутствием в растворе различных примесей. Однако, попытки варьирования параметров электролиза и скорости циркуляции электролита не привели к положительному результату.

В связи с тем, что очищенный раствор хлорида кобальта получают с использованием жидкостной экстракции, возможной причиной питтинга может быть присутствие в электролите компонентов экстракционной смеси. Изучение их влияния на появление питтинга показало, что наибольшее отрицательное влияние оказывает присутствие в электролите третичных аминов, однако эти соединения практически нацело осаждаются при проведении гидrolитической очистки растворов от примесей. Кроме того, экстракционная смесь не менялась перед появлением питтинга.

Анализ электролита, проведенный с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии показал, что в растворах появились дополнительные органические соединения в виде различных производных фурана, которые не осаждались при гидrolитической очистке и, вероятно, стали основной причиной появления питтинга.

Для проведения дополнительной очистки кобальтовых растворов от органических примесей проведены лабораторные испытания по их удалению с помощью активированного угля. После пропускания растворов через колонку с углем и проведении электроэкстракции в лабораторном электролизере получен металлический кобальт без следов питтинга. Анализ угля после сорбции показал наличие в нем нескольких видов фуранонов, которые могли попасть из футеровки оборудования, используемого в кобальтовом производстве.

С учетом положительных результатов лабораторных испытаний, способ очистки электролита на углях стали использовать в производственной практике, что обеспечило получение высокомарочного кобальта с гладкой поверхностью.



Рисунок 2 - Выемка электролитного кобальта в АО «Кольская ГМК» без следов питтинга

- 1- Kasikov A. G. Advances in Kola Cobalt Production Technology: An 80-Year Journey//Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2021, Vol. 55, No. 5, pp. 1049–1055.
- 2- Касиков А.Г., Семушин В.В., Смирнов П.В., Мальц И.Э. Влияние условий электроэкстракции кобальта из хлоридных растворов на морфологию и состав поверхности катодного кобальта // Сборник тезисов докладов V Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (3-6 декабря 2018 г.) – СПб.: 2018. – С.140.

## **МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ВОДЫ С БАРЬЕРНЫМ СЛОЕМ**

**А.Г. Касцова, Е.С. Печенкина**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия  
akastsova@yandex.ru

Настоящая работа направлена на решение научной проблемы деградации электролизера воды с протон-проводящей мембраной. Идея создания барьерных слоев для различного рода электрохимических систем прямого преобразования энергии используется и описана в ряде научных публикаций. В работе [1] продемонстрирована способность графена проводить протоны, при этом выступать барьерным слоем в отношении других ионов и молекул, в том числе, что очень важно, и молекулы водорода. В исследовании [2] отмечаются преимущества композитной мембраны Nafion из политетрафторэтилена, такие как низкая стоимость, высокая механическая прочность и не сильное набухание.

С целью ускорения процесса деградации в качестве анодного катализатора вместо иридия была выбрана платина. Для создания барьерного слоя в работе использовали малослойный графен и материал Ф-4Д (ПТФЭ). Для получения графена использовали технологию, основанную на диспергировании терморасширенного графита в присутствии протонпроводящего полимера Nafion, проявляющего поверхностно-активные свойства. Материал Ф-4Д обладает гидрофобными свойствами.

Были изготовлены следующие мембранно-электродные блоки (МЭБ): стандартный МЭБ (состав электрода: 80% Е-ТЕК (40% Pt), 20% Nafion); МЭБ с барьерным слоем из графена (состав электрода: 80% Е-ТЕК (40% Pt), 20% Nafion); МЭБ с барьерным слоем из ПТФЭ (состав электрода: 60% Е-ТЕК (40% Pt), 20% Nafion, 20% Ф-4Д).

Для исследования МЭБ в режиме электролизера все образцы подвергались потенциостатической нагрузке (2,5 В), в течение которой фиксировалось падение тока. После снимали вольт-амперные характеристики (ВАХ) в диапазоне от 1 В до 3 В.

Также для диагностики МЭБ измеряли напряжение разомкнутой цепи в режиме топливного элемента (ТЭ). Когда топливный элемент работает в условиях разомкнутой цепи или при очень низкой плотности тока, потери при переходе водорода сквозь мембрану могут оказывать заметное влияние на потенциал ТЭ. Процесс перехода водорода негативно влияет на МЭБ: приводит к снижению срока службы и эффективности работы, деградации мембраны и образованию агрессивного пероксидного радикала.

На рисунке 1 представлены ВАХ МЭБ. Видно, что использование барьерного слоя из графена не отразилось на показателях плотности тока образца. В то время как плотность тока МЭБ с барьерным слоем из ПТФЭ при тех же значениях потенциала снижается почти в два раза. Время работы стандартного образца при 2,5 В составило 12,4 ч, после чего характеристики резко ухудшились. Для МЭБ с барьерным слоем из графена время работы составило 19,5 ч, для МЭБ с барьерным слоем из ПТФЭ – 144 ч, оба образца продолжают исправно работать.

Зависимость потенциала от времени в условиях разомкнутого контура показана на рисунке 2. Значение потенциала меняется со временем, сначала очень быстро увеличивается, а затем уменьшается до стабильного состояния. Разность между максимальным потенциалом и его стабильным значением принято связывать с падением потенциала за счет перехода водорода через мембрану. Чем больше эта разность, тем больше переход. У стандартного МЭБ разность между максимальным ( $E_{max}$ ) и стабилизированным ( $E_{cross}$ ) значением потенциала составила 0,095 В. Разница

потенциалов для МЭБ с барьерным слоем из графена – 0,017 В, для МЭБ с барьерным слоем из ПТФЭ – 0,013 В. Таким образом, для модифицированных МЭБ наблюдается снижение перехода водорода сквозь мембрану. Кроме того, меняется кинетика процесса перехода водорода, в случае МЭБ с барьерными слоями процесс падения потенциала в начальный период происходит медленнее. Это говорит о том, что скорость перехода водорода через мембрану также снижается.

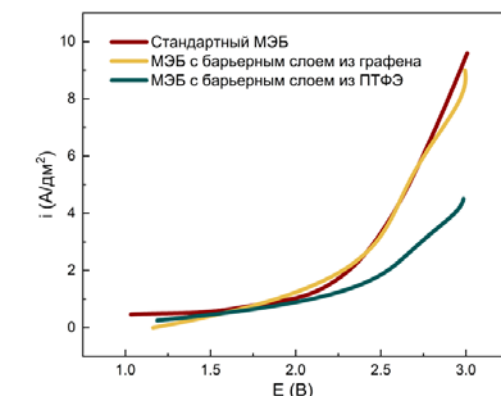


Рисунок 1 – Зависимость плотности тока от потенциала МЭБ разного состава

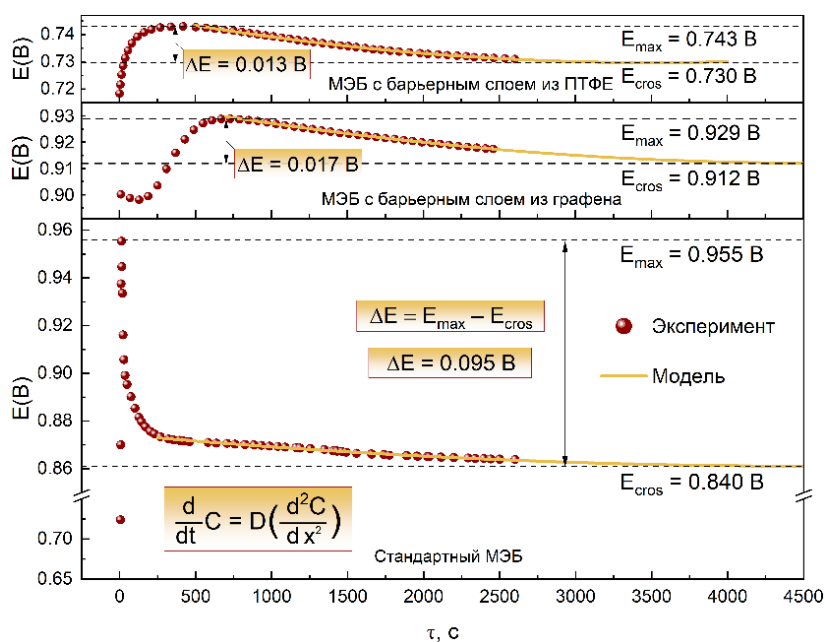


Рисунок 2 – Зависимость потенциала от времени МЭБ разного состава

Таким образом, модифицированные МЭБ по сравнению со стандартным образцом демонстрируют более продолжительный срок службы и снижение влияния перехода водорода сквозь мембрану, чем предупреждают деградацию мембраны.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-73-00263, <https://rscf.ru/project/22-73-00263/>.

1. S. Hu, M. Lozada-Hidalgo, F.C. Wang, A. Mishchenko, Proton transport through one-atom-thick crystals, *Nature*, V.516, 2014, P. 227-230.
2. T. Jao, G. Jung, S. Kuo, W. Tzeng, A. Su, Degradation mechanism study of PTFE/Nafion membrane in MEA utilizing an accelerated degradation technique, *International Journal of Hydrogen Energy*, V.37, № 18, 2012, P. 13623-13630.

## ПОДСЕКЦИЯ: ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ

### **ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА РАСПЛАВА НА КИНЕТИКУ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС ПАРЫ Ti(IV)/Ti(III) В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

Д.А. Ветрова, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Академгородок 26А, Апатиты, Мурманская область, 184209, Россия  
d.vetrova@ksc.ru

В данной работе методом циклической вольтамперометрии изучен редокс процесс  $Ti(IV)+e \leftrightarrow Ti(III)$  в расплавах  $(NaCl-KCl)_{эКВ}-NaF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6$ ,  $KCl-KF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6$  и  $CsCl-CsF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6$ , а также влияние добавок катионов щелочноземельных металлов ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ ) на кинетику переноса заряда в указанных расплавах.

Контейнером для расплава служил тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000. Вольтамперные кривые регистрировались на электроде из стеклоуглерода относительно стеклоуглеродного квази-электрода сравнения. Исследования проводились в диапазоне температур 973-1173 К. Скорость развертки потенциала варьировалась от 0,1 до 2,0  $V \cdot c^{-1}$ .

Для расчета стандартных констант скорости переноса заряда ( $k_s$ ) применялась методика Николсона [1], которая является справедливой для квазиобратимых процессов. Установлено, что область квазиобратимости процесса перезаряда комплексов титана для расплава  $(NaCl-KCl)_{эКВ}-NaF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6$  находится в пределах скоростей поляризации  $1,0 V \cdot c^{-1} < v \leq 2,0 V \cdot c^{-1}$ , для расплава  $KCl-KF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6 - 0,75 V \cdot c^{-1} < v \leq 2,0 V \cdot c^{-1}$ , для расплава  $CsCl-CsF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6 - 0,75 V \cdot c^{-1} \leq v \leq 2,0 V \cdot c^{-1}$ . Область квазиобратимости процесса не изменялась при введении добавок сильнополяризующих катионов в исходный расплав.

Полученные значения  $k_s$  не зависят от скорости поляризации и возрастают с увеличением температуры (рис. 1) для всех изученных расплавов.

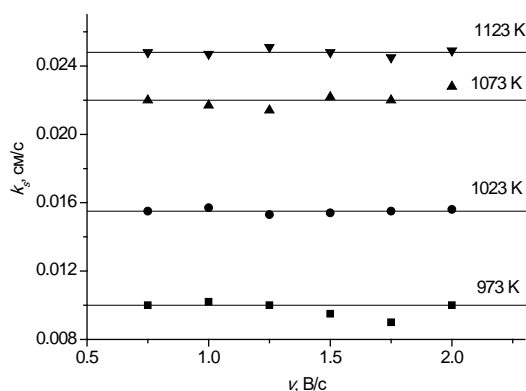


Рисунок 1 - Зависимость  $k_s$  от скорости поляризации при различных температурах в расплаве  $CsCl-CsF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6-BaF_2$ .



Изучено влияние катионов щелочноземельных металлов ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ ) на скорость переноса заряда редокс пары  $Ti(IV)/Ti(III)$ . Установлено, что значения стандартных констант скорости переноса заряда возрастают по мере увеличения мольного отношения катионов щелочноземельного металла к титану, при определенном отношении  $Me^{2+}/Ti$  в расплаве достигают максимума, а затем уменьшаются при дальнейшем возрастании концентрации катионов  $Me^{2+}$  в расплаве. Было показано, что значения констант скорости переноса заряда, полученных при введении солей  $BaCl_2$  и  $BaF_2$  в исходный расплав, совпадают в пределах погрешности эксперимента. (рис. 2)

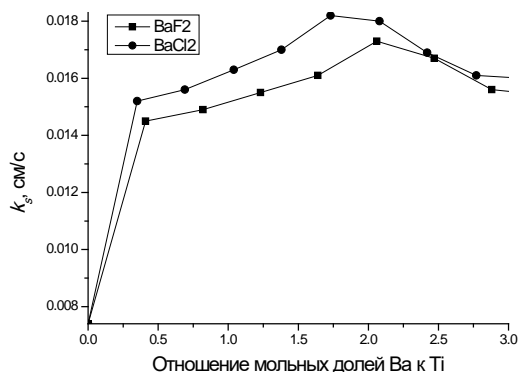


Рисунок 2 - Зависимость  $k_s$  от мольного отношения  $Ba^{2+}/Ti(IV)$  в расплаве  $CsCl-CsF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6$ . Скорость поляризации  $1,5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $T=1073 \text{ К}$ .

Увеличение значений  $k_s$  связано с вытеснением катионов щелочных металлов из второй координационной сферы комплексов титана, что приводит к ослаблению фторидных комплексов титана. При дальнейшем увеличении концентрации добавки происходит увеличение вязкости солевого расплава, что влечет за собой уменьшение коэффициентов диффузии и, следовательно, уменьшение  $k_s$ . Аналогичные зависимости получены для всех изученных солевых систем с добавками щелочноземельных металлов.

Энергии активации процесса переноса заряда рассчитывались на основании эмпирических зависимостей стандартных констант скорости переноса заряда от температуры. Значения энергий активации приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Энергия активации переноса заряда в расплавах различного состава при введении в них катионов щелочноземельных металлов

Катион	$E_a$ , кДж/моль		
	$(NaCl-KCl)_{экр}-NaF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6$	$KCl-KF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6$	$CsCl-CsF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6$
	$64 \pm 9$	$80 \pm 15$	$88 \pm 17$
$Mg^{2+}$	$21 \pm 4$	$22 \pm 4$	$37 \pm 7$
$Ca^{2+}$	$25 \pm 5$	$26 \pm 5$	$42 \pm 9$
$Sr^{2+}$	$24 \pm 4$	$28 \pm 5$	$53 \pm 9$
$Ba^{2+}$	$19 \pm 3$	$33 \pm 7$	$75 \pm 11$

Таким образом, установлено, что стандартные константы скорости переноса заряда уменьшаются, а значения энергии активации увеличиваются при переходе от расплава  $(NaCl-KCl)_{экр}-NaF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6$  к расплавам  $KCl-KF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6$  и  $CsCl-CsF(10 \text{ мас.}\%)-K_2TiF_6$  как в системах с добавками катионов щелочноземельных

металлов, так и без них. Данный результат согласуется с теорией элементарного акта переноса заряда [2], согласно которой более прочные комплексы требуют большей энергии реорганизации, а процесс переноса заряда протекает с меньшей скоростью.

1. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. // Anal. Chem. 1965. V. 37, № 11. P. 1351–1355.
2. Кришталек Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. // М.: Наука, 1982. 224 с.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

**А.Н. Грязнов<sup>1</sup>, Д.С. Слесарев<sup>1</sup>, В.С. Долматов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Мурманский государственный технический университет, Апатитский филиал,  
ул. Ферсмана, 50а, Апатиты, 184209, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.  
И.В. Тананаева, «ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук»,  
Академгородок, 26а, Апатиты, 184209, Россия  
v.dolmatov@ksc.ru

Карбиды тугоплавких металлов могут быть получены в расплавленных солях на различных металлических и неметаллических подложках. Несмотря на высокую популярность других методов синтеза, осаждение в среде расплавленных солей имеет ряд преимуществ: меньшая пористость полученных покрытий, возможность получения равномерного покрытия на изделиях сложной формы и проч. А синтез покрытий карбидов тугоплавких металлов на подложках с высокой удельной поверхностью может быть актуальным в катализе и электрокатализе [1].

Для электрохимического синтеза в среде расплавленных солей карбидов таких тугоплавких металлов, как тантала, ниобия и молибдена (TaC, NbC и Mo<sub>2</sub>C), в качестве подложки использовались углеродные волокна марки Карбопон-В-22. Для синтеза использовался метод бестокового переноса электроотрицательного металла Me на более электроположительную подложку через расплавленную смесь солей состава NaCl-KCl-Me-содержащая соль, находящуюся в контакте с порошком или стружкой тугоплавкого Me при температуре 850°C [2]. В качестве металлсодержащих солей были использованы гептафторотанталат калия K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>, гептафторониобат калия K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> и молибдат натрия Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

Толщина покрытий карбида тантала и карбида ниобия на поверхности углеродного волокна составляла порядка 50-250 нм. При синтезе карбидов молибдена на поверхности углеродных волокон образовывались кристаллы, размеры которых варьировали в пределах 8-20 мкм. При этом диаметр самого углеродного волокна в поперечном сечении составлял 5-8 мкм (рис. 1).

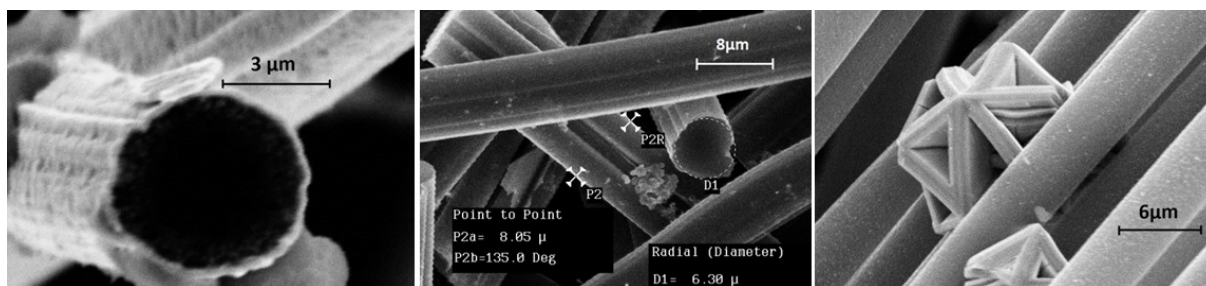


Рисунок 1 – Микрофотографии углеродных волокон с покрытиями карбида тантала TaC, карбида ниобия NbC и кристаллами карбида молибдена Mo<sub>2</sub>C, полученных методом бестокового переноса в расплавленных солях NaCl – KCl – K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> – Ta в течение 24 ч, NaCl – KCl – K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> – Nb в течение 24 ч, NaCl – KCl – Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – Mo в течение 1 ч. при температуре 850 °C

Примером электрокаталитических свойств получаемых композитных материалов может служить электрокаталитическое разложение пероксида водорода при анодной поляризации поверхности композитного материала «карбид тугоплавкого металла – углеродное волокно». Для изучения этой кинетики применялся метод, основанный на измерении объема выделяющегося газа во времени, собираемого в мерном цилиндре. После замыкания цепи начинался процесс электролиза, при котором на аноде выделялся кислород, а на катоде – водород. Кинетика реакции исследовалась при различных температурах от 20 до 80°C для расчета энергии активации процесса. Исследование кинетики этой реакции было проведено также на традиционных платиновом и медном катализаторах для сравнения их электрокаталитической активности с карбидами тугоплавких металлов. Было установлено, что скорость реакции разложения пероксида водорода увеличивается в следующем ряду: Mo<sub>2</sub>C < TaC < Pt < Cu < NbC [3].

Продолжением исследования кинетики электрокаталитических реакций разложения пероксида водорода на поверхности композитных материалов Mo<sub>2</sub>C/C, TaC/C и NbC/C являлось изучение структуры двойного электрического слоя, образующегося на поверхности электродных материалов. Ведь для протекания процесса на электроде необходимо, чтобы ион прошел через двойной электрический слой либо из раствора к электроду, либо в обратном направлении. При этом ион будет испытывать влияние электрического поля двойного слоя, зависящее от строения поля.

Исследование двойного электрического слоя методом импеданс спектроскопии в широком диапазоне потенциалов на поверхности композиционных материалов карбидов молибдена Mo<sub>2</sub>C/C, тантала TaC/C и ниобия NbC/C было проведено в 1 М растворе сульфата натрия и в растворе пероксида водорода.

Построенные емкостные кривые показали нормальные значения емкости в растворе сульфата натрия и крайне низкие значения емкости в перексиде водорода, что указывает на протекание электродной реакции. С наибольшей скоростью разложение пероксида водорода протекает на поверхности композиционного материала NbC/C. Чем ниже энергия активации этого процесса, тем выше скорость разряда ионов на поверхности композиционного материала, тем ниже емкость двойного электрического слоя.

Планируемые далее исследования касаются получения карбидов других металлов IV, V и VI групп Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева и изучения их электрокаталитических свойств.

1. A. Goti, F. Cardona, in *Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes*, P. Tundo and V. Esposito, Editors, p. 191, Green Chemical

- Reactions. NATO Science for Peace and Security Series, Series C: Environmental Security, 2008.
- Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
  - V.S. Dolmatov, S.A. Kuznetsov, Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties // Journal of The Electrochemical Society, V. 168, 2021, 122501.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ХРОМА НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ**

**А.Н. Грязнов<sup>1</sup>, Д.С. Слесарев<sup>1</sup>, В.С. Долматов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Мурманский государственный технический университет, Апатитский филиал,  
184209, Апатиты, ул. Ферсмана 50а

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева, «ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук»,  
184209, Апатиты, Академгородок 26а  
v.dolmatov@ksc.ru

Композитные материалы на основе карбидов тугоплавких металлов представляют значительный интерес в различных сферах их применения. Они обладают уникальными свойствами, такими как высокая твердость, каталитическая и электрокаталитическая активность [1, 2] и т.д. Они находят широкое применение в промышленности благодаря высокой коррозионной стойкости и устойчивости к окислению при повышенных температурах. Карбид хрома может быть получен различными методами, например, физическим осаждением из газовой фазы (PVD) – самым распространенным методом получения. Другие методы синтеза менее популярны, но также широко известны (электронно-лучевая наплавка, плазменно-дуговая сварка и т.д.). Они обладают как достоинствами, так и недостатками. Покрытия карбидов тугоплавких металлов, полученные электрохимическими методами в расплавленных солях, имеют ряд преимуществ: возможность получать равномерные покрытия на изделиях сложной формы, низкая пористость покрытий, высокая адгезия к подложке и пр.

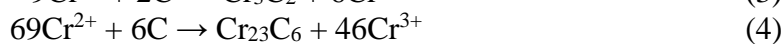
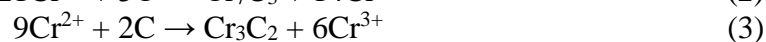
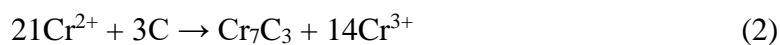
Целью данной работы было установление оптимальных условий электрохимического синтеза карбида хрома в среде расплавленных солей на подложке из углеродных волокон марки Карбопон-В-22.

Для осаждения хрома на углеродную подложку был использован метод бестокового переноса в среде расплавленной эквимолярной смеси NaCl–KCl, содержащей добавку 20 мас. % CrCl<sub>3</sub>, находящейся в контакте с металлическим хромом. Синтез карбидов хрома проводили при температуре 1123 К в течение 8-16 часов. Перед началом синтеза расплав выдерживался при заданной температуре в течение 1-2 часов. В таком расплаве протекает реакция взаимодействия металла с собственной солью [3]:



где равновесие нацело сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации хрома в расплаве в 1,5 раза [4]. Таким образом, хром в расплаве присутствует главным образом в виде катионов Cr<sup>2+</sup>.

Механизм образования карбида хрома можно объяснить следующим образом: катионы в промежуточной степени окисления  $\text{Cr}^{2+}$  диффундируют к углеродному волокну и диспропорционируют на его поверхности с образованием карбида хрома и комплексов  $\text{Cr}^{3+}$  [5]:



Движущей силой реакций (2), (3), (4) и (5) является энергия карбидообразования  $\Delta G$ . Образующиеся катионы  $\text{Cr}^{3+}$  диффундируют к металлическому хрому и, вступая с ним во взаимодействие по реакции (1), вновь образуют катионы восстановленной формы  $\text{Cr}^{2+}$ . Таким образом, процесс переноса хрома на поверхность углеродного волокна замыкается в цикл.

В системе хром–углерод существуют три карбида:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . В литературе встречается упоминание о получении четвертого метастабильного  $\text{Cr}_3\text{C}$ , получаемого при сверхбыстром охлаждении.

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа и электронной сканирующей микроскопии (рис. 1).

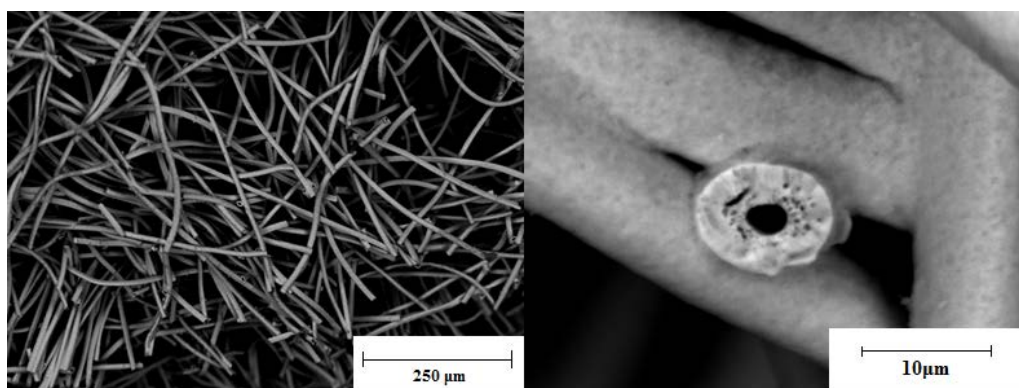


Рисунок 1 – Микрофотографии углеродных волокон Карбопон-В-22 с покрытиями карбида хрома, полученными бестоковым переносом хрома в расплаве  $\text{NaCl-KCl-CrCl}_3(20 \text{ мас.}\%)-\text{Cr}$  в течение 8 часов, температура синтеза 1123 К

В зависимости от условий бестокового синтеза в расплавленных солях были получены различные смеси карбидов хрома. По полученным данным рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-6000) было установлено, что при проведении синтеза в интервале 8-12 часов наблюдалось образование многофазных продуктов, состоящих из двух и более карбидов хрома. При увеличении времени выдержки образца до 16 часов было отмечено образование монофазного продукта, включающего в себя одну фазу карбида хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

1. Stulov Y.V., Dolmatov V.S., Dubrovskiy A.R., Kuznetsov S.A., Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application, *Coatings*, V. 13, 2023, 352.
2. Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A., Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties, *Journal of The Electrochemical Society*, V. 168, 2021, 122501.

3. Кузнецов С.А., Стангрит П.Т. Равновесие между хромом и его ионами в солевых расплавах хлорида натрия, калия и лития // *Расплавы.*, 1990., Т.4., № 6., С. 100.
4. Стулов Ю.В., Кузнецов С.А. Покрyтия углеродистых сталей карбидами хрома в солевых расплавах // *Физика и химия стекла.* 2014., Т.40., № 3., С. 426-432.
5. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991., 176 с.

### ***ПИРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОЯТ РБН***

**А.С. Берсенёва<sup>1</sup>, А.С. Холкина<sup>1</sup>, В.А. Ковров<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1</sup>, Ю.С. Мочалов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН), ул. Академическая 20, г. Екатеринбург, 620066, Россия

<sup>2</sup> АО «Прорыв», Госкорпорация «Росатом»  
kovrov@ihte.uran.ru

В рамках проектного направления «Прорыв» ИВТЭ УрО РАН участвует в разработке технологии пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах (ОЯТ РБН). Пирохимическими принято называть методы высокотемпературной электрохимии в расплавах хлоридов щелочных металлов, позволяющие перерабатывать высокоактивное ОЯТ с большим выгоранием и малым временем выдержки (менее года).

В настоящее время отработаны с использованием имитаторов следующие базовые технологические операции [1]:

- высокотемпературной обработки (ВТО) нитридного ОЯТ газообразным азотом и аргон-кислородной газовой смесью для разрушения керамических таблеток нитридного ОЯТ, удаления основной части тепловыделяющих продуктов деления (ПД) в виде летучих соединений, разрушения и отделения оболочки твэла от топливной композиции;
- электрохимического восстановления в расплаве LiCl-Li<sub>2</sub>O оксидов актиноидов до металла с использованием инертных керамических анодов, на которых при электролизе выделяется кислород;
- рафинировочного переplava для получения компактных слитков металлических актиноидов и электролитического рафинирования полученного сплава в хлоридном расплаве для очистки от благородных ПД и получения конечного целевого продукта – смеси металлических U, Pu и Np пригодной для изготовления свежего ядерного топлива.

На основе результатов НИОКР разработан новый процесс высокотемпературной обработки (ВТО) путём последовательного азотирования и окисления СНУП ОЯТ, обеспечивающий диспергирование керамических таблеток на основе моонитрида урана и удаление основного количества тепловыделяющих продуктов деления (щелочных и щелочноземельных металлов). Процесс азотирования основан на взаимодействии СНУП ОЯТ с газообразным азотом, при котором моонитрид урана (UN) переходит в полуторный нитрид (U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>). Азотирование сопровождается увеличением на 30 % мольного объёма исходного продукта, переходом ГЦК решётки UN в ОЦК (U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), и приводит к диспергированию керамических таблеток, обеспечивая выход продуктов деления (Cs, Rb, Ba, Sr) в газовую фазу при 850°C. Полученный порошок нитридного

ОЯТ на основе  $U_2N_3$  окисляют в аргон-кислородной смеси при 900-1200°C для удаления ПД (С, Ru, Mo, Sb) в виде оксидов.

Одной из ключевых операций пирохимической переработки ШУП ОЯТ, является электрохимическое восстановление оксидов актиноидов в оксидно-хлоридном расплаве. Оксиды целевых компонентов (U, Pu и Np) восстанавливают с помощью лития, генерируемого на инертном катоде при электролизе расплава  $LiCl-Li_2O$  (рисунок). Оксид лития, образующийся в процессе восстановления, удаляется из рабочего пространства электролизёра в виде продукта анодной реакции – смеси  $CO/CO_2$  при использовании углеродного анода или газообразного кислорода при использовании инертного анода [2].

Использование углеродных анодов в расплаве  $LiCl-Li_2O$  неизбежно приводит к появлению карбонат-иона и образованию углерода на катоде, что сопровождается снижением катодного выхода по току и загрязнением целевого продукта углеродом.

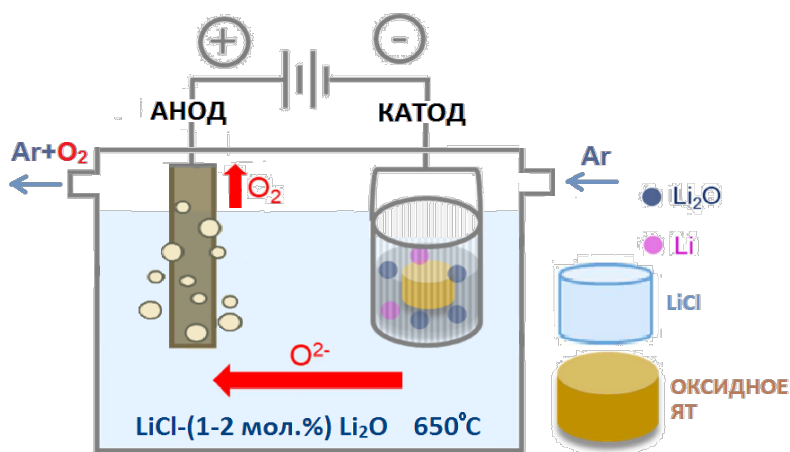


Рисунок 1 – Схема процесса электрохимического восстановления оксидов актиноидов при электролизе расплава  $LiCl-Li_2O$  с использованием инертного анода

Перспективным материалом для использования в оксидно-хлоридных расплавах является платина, которая используется в качестве анода в большинстве работ по восстановлению оксидов металлов в среде  $LiCl-Li_2O$ . Наши результаты исследований показали, что платина не является инертным анодом из-за образования при электролизе платината лития  $Li_2PtO_3$ .

В ИВТЭ УрО РАН отработан процесс восстановления модельного ядерного топлива (МЯТ) на основе  $UO_2$  с добавками имитаторов ПД (оксидов РЗЭ, щелочных и щелочноземельных металлов в виде уранатов Cs, Ba и Sr) в лабораторном электролизёре с использованием керамических инертных анодов на основе  $NiO-Li_2O$ . Поддерживая концентрацию  $Li_2O$  в расплаве от 1,0 до 1,5% мас. происходит восстановление  $UO_2$  до металлического урана, при этом основное количество РЗЭ(ПД) остаётся в виде малорастворимых соединений или оксидов, а Cs, Ba и Sr количественно переходят в электролит в виде хлоридов, обеспечивая коэффициенты очистки от ПД не менее 1000 [3].

Разработаны технологии и оборудование изготовления полномасштабных керамических анодов  $NiO-Li_2O$  методом шликерного литья, регенерации анодных газов электролизёра путём очистки потока аргона от кислорода с использованием электрохимического кислородного «насоса» на основе  $ZrO_2$ , очистки продуктов восстановления на основе металлических актиноидов от хлоридного электролита методом высокотемпературной вакуумной отгонки.

Операции ВТО и электролитического восстановления оксидов актиноидов обеспечивают очистку от ПД ЩМ и ЩЗМ ( $K_{оч} \geq 1000$ ), поэтому целевой продукт после отгонки хлоридного электролита может быть направлен на гидрометаллургическую переработку или на очистку от ПД (РЗЭ, БМ) с помощью операций рафинировочного переplava и электролитического рафинирования пирохимического передела.

1. Potapov, V. Kesikopoulos, K. Karimov, V. Shyshkin, Yu. Zaikov, A. Dedyukhin, W.-Q. Shi. Reprocessing of nitride and metallic spent nuclear fuel using molten salts. Abstract book. International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Sustainable Energy for the Future, 19-22 April 2022, Vienna, Austria.
2. Shishkin, V. Shishkin, V. Kesikopoulos, A. Dedyukhin, Yu. Zaikov, W.-Q. Shi. Electrolytic reduction of the simulated oxide spent nuclear fuel in LiCl-Li<sub>2</sub>O melt. Abstract book. International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Sustainable Energy for the Future, 19-22 April 2022, Vienna, Austria.
3. Shishkin A.V., Shishkin V.Y., Pankratov A.A., Burdina A.A., Zaikov Y.P. Electrochemical Reduction of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CeO<sub>2</sub> in LiCl-Li<sub>2</sub>O Melt // Materials, 2022, 15(11), 3963.

### **ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ И ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> НА МОРФОЛОГИЮ ОСАДКОВ**

**О.Б. Павленко<sup>1,2</sup>, Ю.А. Парасотченко<sup>1</sup>, А.В. Суздальцев<sup>1,2</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
e-mail: pavlenkoolga1985@gmail.com

Разработка способов получения кремния и материалов на его основе с управляемой морфологией и составом микропримесей является актуальной задачей, поскольку такие материалы широко используются в современной микроэлектронике и энергетике. В данной работе было исследовано влияние материала подложки и параметров электроосаждения кремния из легкоплавкого малофторидного расплава LiCl-KCl-CsCl с добавкой K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при температуре 545°C на морфологию осадков.

С учетом электрохимических измерений проведено электроосаждение кремния на молибдене и стеклоуглероде. Параметры электролиза представлены в таблице 1. Для всех подложек с целью удаления адсорбированных примесей проводили дополнительную предварительную обработку поверхности путем наложения кратковременного анодного импульса (5 с).

Таблица 1 – Параметры электролиза полученных кремниевых осадков

№ п/п	Материал катода	Режим электролиза	Полученный результат
1	Молибден	$i_{an} = 8.7 \text{ mA/cm}^2 - 5 \text{ с};$ $i_{cat} = 26.2 \text{ mA/cm}^2 - 30 \text{ мин}$	Пленка кремния в виде дендритов сферической формы 0,7-2 мкм (рис. 1а)
2		$i_{an} = 13.2 \text{ mA/cm}^2 - 5 \text{ с};$ $i_{cat} = 26.3 \text{ mA/cm}^2 - 30 \text{ мин}$	Волокна (рис. 1б)



3		$E = -0.3 \text{ В} - 3 \text{ ч}$	Упорядоченные дендриты (рис. 1с)
4	Стеклоуглерод	$i_{\text{an}} = 14.3 \text{ mA/cm}^2 - 5 \text{ с};$ $i_{\text{cat}} = 28.5 \text{ mA/cm}^2 - 30 \text{ мин}$	Пленка кремния в виде дендритов сферической формы $0,2-0,8 \text{ мкм}$ (рис. 2а)
5		$E = -0.4 \text{ В} - 3 \text{ ч}$	Пленка кремния в виде дендритов сферической формы $1 \text{ мкм}$ (рис. 2б)
6		$i_{\text{cat}} = 48.7 \text{ mA/cm}^2 - 3 \text{ ч}$	Нити диаметром $0,2-0,4 \text{ мкм}$ (рис. 2с)

На рисунках 1-2 показан внешний вид и микрофотографии поверхности кремниевой пленки на исследуемых подложках, полученные при помощи СЭМ. На молибдене осадок кремния в зависимости от режима электролиза представлен в виде волокон и дендритов разной формы, а также в виде сплошного покрытия, состоящего из сферических частиц кремния диаметром  $0,7-2 \text{ мкм}$  (рис. 1а). На стеклоуглероде была получена пленка кремния, представленная равномерно распределенными по поверхности электрода дендритами сферической формы от  $0,2$  до  $1 \text{ мкм}$ , а также нити диаметром  $0,2-0,4 \text{ мкм}$  (рис. 2с).

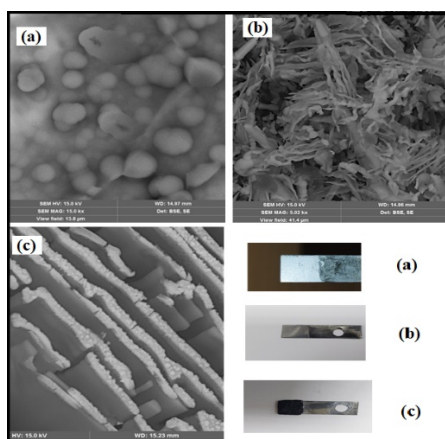


Рисунок 1 – Фотографии образцов и микрофотографии кремниевых осадков, полученных на молибдене (а - образец № 1 из табл. 1; б - образец № 2 из табл. 1; с - образец № 3 из табл. 1).

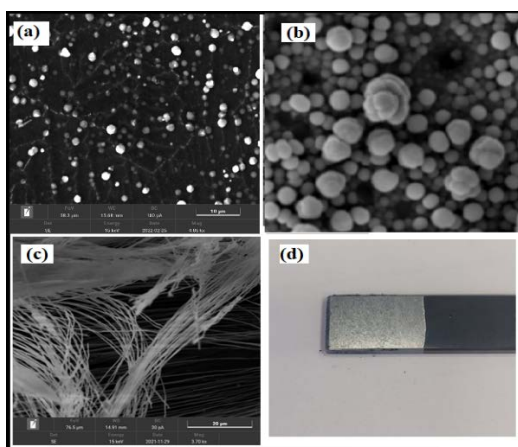


Рисунок 2 – Фотография образца и микрофотографии кремниевых осадков, полученных на стеклоуглероде (а - образец № 4 из табл. 1; б - образец № 5 из табл. 1; с - образец № 6 из табл. 1; д - типичное покрытие на стеклоуглероде).

*Благодарности.* Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037). Анализ осадков выполнен на оборудовании ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

### **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА НА МОРФОЛОГИЮ ОСАДКА КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ $LiCl-KCl-CsCl-K_2SiF_6$**

**Ю.А. Парасотченко<sup>1</sup>, О.Б. Павленко<sup>1,2</sup>, А.В. Суздальцев<sup>1,2</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Академическая, 20, Екатеринбург, 620066, Россия  
ustinova.iulia@urfu.ru

Кремний играет ключевую роль во многих областях жизнедеятельности. Его широкое применение в микроэлектронике и солнечной энергетике побуждает многих исследователей создавать новые способы получения кремния.

Одним из таких перспективных способов является получение кремния электролизом расплавленных солей. В наших предыдущих работах [1, 2] был предложен способ электроосаждения кремния из расплавленной системы  $LiCl-KCl-CsCl$  с добавкой  $K_2SiF_6$  при температуре не выше 550 °С. Преимущества данного способа заключаются в возможности глубокой очистки компонентов соли методом зонной перекристаллизации и большей термической устойчивости кремнийсодержащих ионов в расплаве. В результате были получены осадки в виде волокон, дендритов, а также сплошных осадков кремния.

Электроосаждение кремния на стеклоуглерод в расплаве (мас.%)  $8,7LiCl-9,8KCl-81,5CsCl + 5K_2SiF_6$  проводили в различных режимах, приведенных в табл. 1, с учетом электрохимических измерений. На рис. 1 представлены микрофотографии полученных осадков из табл. 1. Осадки кремния представляют собой сплошные слои кремния серебристого/серого цвета толщиной несколько мкм. Из микрофотографий видно, что осадок представлен зародышами сферической формы диаметром до 0,7 мкм. Стоит отметить, что в потенциостатическом режиме диаметр этих сферических частиц получается в среднем больше, чем при гальваностатическом или импульсном/реверсном режиме.

Таблица 1 – Параметры электролиза для получения сплошных осадков кремния

№	Режим	Е, В	$i_a$ , мА/см <sup>2</sup>	$i_k$ , мА/см <sup>2</sup>	Время
1	Потенциостатический	0,2	-	-	3 ч
2	Реверсный	-	9,5	28,4	30 мин (циклирование ан.тока 5 с и кат.тока 60 с)
3	Импульсный	-	-	8,7	5 мин (циклирование кат.тока 0,25 с и паузы 0,75 с)
4	Гальваностатический с предварительным анодированием	-	12,5	12,5	Ан.ток 20 с + кат.ток 30 мин

В зависимости от режима осаждения изменяются параметры начальной стадии зародышеобразования, что определяет количество и размер зародышей и конечных сферических зерен, наблюдаемых на СЭМ.

Также имеется предположение, что в потенциостатическом режиме ток нуклеации выше, зародышей больше, локальный ток их роста меньше. В гальваностатическом режиме количество зародышей меньше, ток локально больше, что влияет на конечный размер зерен. Стоит отметить, что это только предположение, так как кремний – это полупроводник, а не чистый металл.

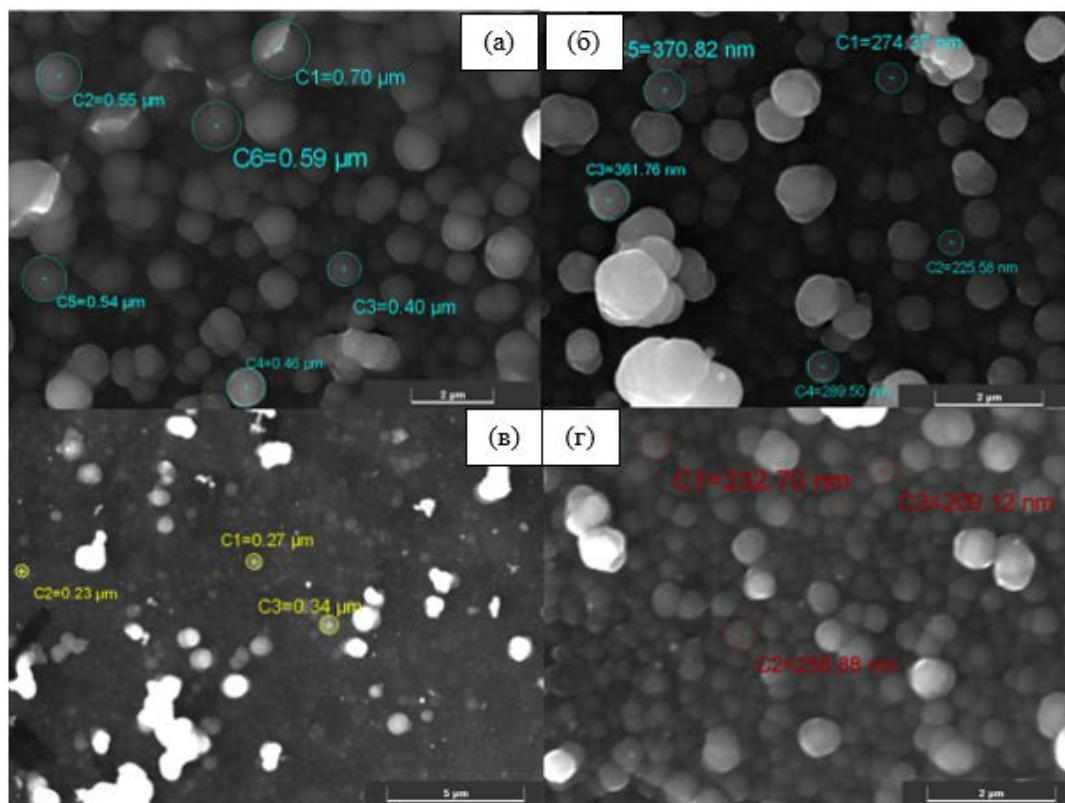


Рисунок 1 – Микрофотографии кремниевых пленок (а – образец №1, б – образец №2, в – образец №3, г – образец №4 из табл.1)

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037).

1. Electrodeposition of Silicon from the Low-Melting LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Electrolytes / Yu. Ustinova, O. Pavlenko, T. Gevel [et al.]. – DOI: 10.1149/1945-7111/ac5a1c. – Текст : электронный // Journal of the Electrochemical Society. – 2022. – Vol. 169, №3. – 032506.
2. Silicon Electrodeposition from Low-Melting LiCl-KCl-CsCl Melts / O.B. Pavlenko, Yu.A. Ustinova, S.I. Zhuk [et al.]. – DOI: 10.1134/S0036029522080109. – Текст : электронный // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – Vol. 2022. – p. 818-824.

# СЕКЦИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

## *ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУСОРОВ НА АКТИВНОСТЬ БЕЗМЕТАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА*

**Е.В. Алексева, К.А. Харисова**

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9  
e.v.alekseeva@spbu.ru

Реакция восстановления кислорода (РВК) является ключевым процессом для ряда перспективных электрохимических энергозапасующих устройств (ЭЭУ), таких как топливные элементы и металл-воздушные аккумуляторы. Производительность таких устройств ограничена медленной кинетикой РВК на катоде, что приводит к необходимости использования катализаторов, которые, как правило, содержат существенное количество платины. Платиновые катализаторы имеют высокую стоимость и низкую стабильность, поэтому снижение содержания платины или её полное исключение из состава катодного катализатора является основным направлением развития технологий ЭЭУ, использующих РВК в качестве электродной реакции.

Снизить содержание платины в катодных материалах позволяет использование сплавов платины с другими металлами, что решает проблему лишь частично, или её полная замена на альтернативные каталитические системы, среди которых высокой активностью и стабильностью выделяются катализаторы на основе легированных углеродных наноматериалов (УНМ). Одним из наиболее перспективных классов таких электрокатализаторов РВК являются УНМ, легированные атомами азота. Эти материалы проявляют активность как в кислотных, так и в щелочных электролитах. Использование кислотных электролитов является более перспективным, так как позволяет использовать полимерные электролитные мембраны и кислород воздуха без очистки от углекислого газа, необходимой при использовании щелочного электролита. Поэтому перспективной научной задачей является создание безметалльных катализаторов РВК, которые эффективны в кислотных электролитах.

Проводящие полимеры являются перспективными прекурсорами для создания безметалльных катализаторов. Известно, что структура и свойства полимеров оказывают значительное влияние на свойства получаемых катализаторов. В рамках настоящей работы была исследована зависимость каталитической активности безметалльных катализаторов от свойств полимерных прекурсоров.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00035)

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПЛАТИНЫ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ $H_2PtCl_6$

Е.О. Венкова, А.Р. Кузнецова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра технологии электрохимических производств, Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия  
79116257236@ yandex.ru

Известно, что платина часто используется в микроэлектронике, в частности в газовых сенсорах, в качестве электродного материала за счёт высокой коррозионной стойкости, электропроводности, каталитической активности [1].

Получение чистой платины возможно из кислых хлоридных электролитов, основным компонентом которых является платинохлористоводородная кислота. Основными требованиями, предъявляемыми к электродам, являются высокоразвитая поверхность и высокая пористость, которые необходимы для увеличения удельной поверхности чувствительного слоя. Для этого необходимо работать при повышенных плотностях тока, однако, осаждение в таких режимах не изучено.

Согласно литературе [2], диапазон концентраций  $H_2PtCl_6$  составляет 15-30 (г/л). Известно, что для получения порошкообразных покрытий используют концентрации основного металла ниже, чем для получения гальванических покрытий, а для получения дендритообразных – выше. Исходя из чего, был выбран следующий диапазон исследуемых концентраций: 5-30 (г/л).

Для определения рабочего диапазона плотностей тока и предельного тока были получены катодные поляризационные кривые. Режим работы потенциостатический, скорость развертки 5 мВ/с. Полученные поляризационные кривые представлены на рисунке 1.

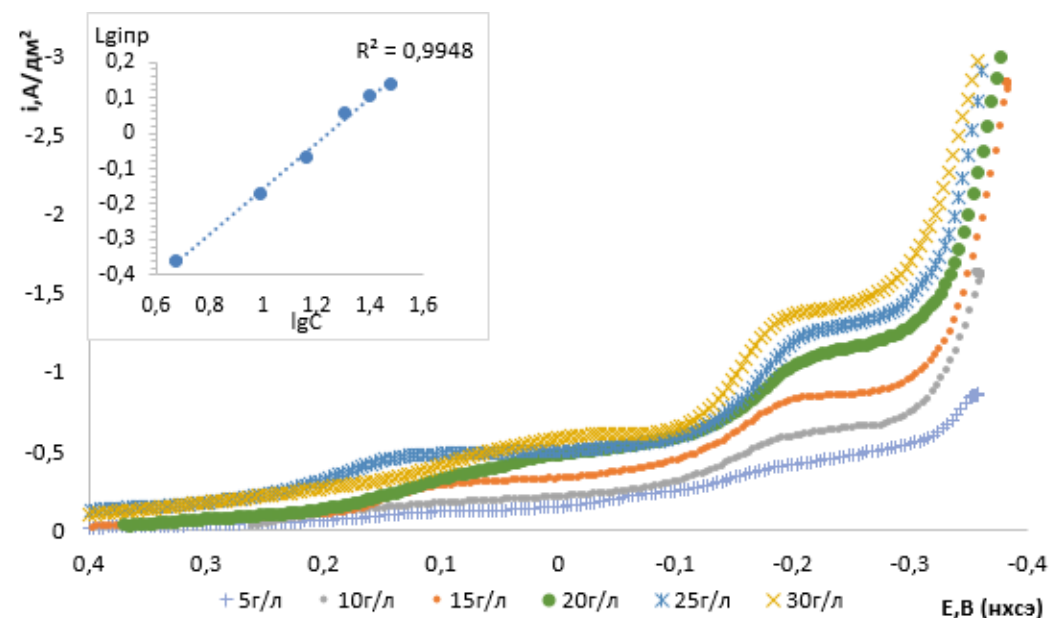


Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые

Установлено, что катодные поляризационные кривые имеют два предельных тока (рис.1), было сделано предположение о том, что первый предельный ток, расположенный в диапазоне потенциалов от 0,2 до -0,2 (В) обусловлен протеканием

химической реакции, а второй носит диффузионный характер. Для определения природы второго предельного тока была построена зависимость  $\lg i$  от  $\lg C$ , которая укладывается в прямую линию, что свидетельствует о наличии диффузионных ограничений. Таким образом, для дальнейшего изучения были выбраны плотности тока выше  $1,5 \text{ A/дм}^2$ .

Для изучения анодного поведения платины в исследуемых электролитах были получены анодные поляризационные кривые (рис.2).

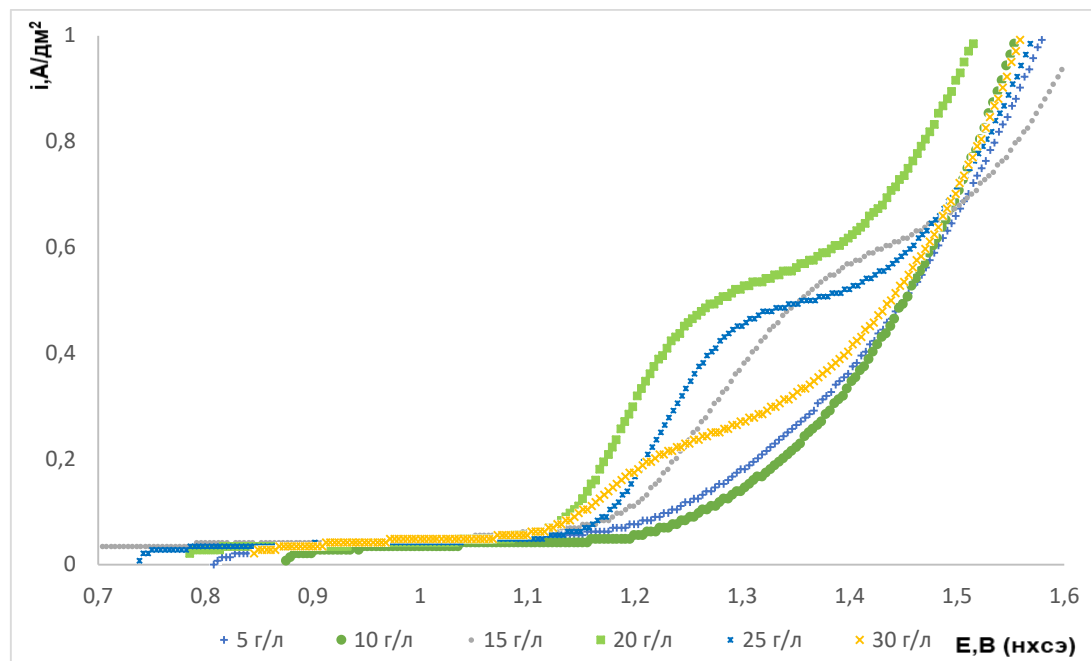


Рисунок 2 – Анодные поляризационные кривые

Установлено, что при концентрациях 5 – 10 (г/л) растворения платины не происходит, а при концентрациях от 15 до 30 (г/л) в очень узком диапазоне плотностей тока.

- 1 Korotchetkov G. Handbook of Gas Sensor Materials. Properties, Advantages and Shortcomings for Applications. Volume 1: Conventional Approaches / G. Korotchetkov . New York : Springer Science, 2013. – 454 p.
- 2 Хотянович, С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы / С.И. Хотянович. – Вильнюс: Мокслас, 1976. – 147 с.

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЁННЫХ МЕДНЫХ ПЕН ПО ДЕСОРБЦИИ АТОМОВ СВИНЦА**

Э. Е. Левин<sup>1,2</sup>, Д. А. Морозов<sup>1,3</sup>, В. В. Фролов<sup>1</sup>, Н. А. Архарова<sup>2</sup>, В. А. Никитина<sup>3,1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Ленинский проспект, 59, стр. 1, Москва, 119333, Россия

<sup>3</sup>Центр энергетических технологий, Сколковский институт науки и технологии, Большой бульвар, 30, стр. 1, Москва, 121205, Россия

levin@elch.chem.msu.ru

Конечной целью утилизации углекислого газа является снижение уровня выбросов в атмосферу, что способствует борьбе с изменением климата. Особый интерес при этом представляет собой создание замкнутого технологического цикла, позволяющего не только улавливать  $\text{CO}_2$ , но и превращать его в необходимые соединения. Утилизация углекислого газа путём электровосстановления на металлических катализаторах может быть использована для производства полезных продуктов, таких как синтез-газ, формиаты и углеводороды. Для получения продуктов глубокого восстановления  $\text{CO}_2$ , таких как спирты, кислоты и углеводороды необходимо использование медных катализаторов [1].

Существует несколько распространённых подходов к получению дисперсной меди, пригодной для проведения реакции электровосстановления  $\text{CO}_2$ , однако сравнение каталитической активности различных материалов как правило проводится в терминах парциальных токов, приведённых на единицу массы или геометрической поверхности, а также фарадеевской эффективности. При этом анализ факторов шероховатости для оценки истинной поверхности, позволяющий проводить быструю оценку перспективности каталитических материалов, применяется крайне редко.

Для электрохимической оценки факторов шероховатости меди была предложена методика, основанная на десорбции атомов свинца, полученных при дофазовом осаждении [2,3] из растворов перхлората, однако до сих пор она, как правило, применялась к материалам с низкой шероховатостью [4]. При этом для дисперсных материалов стоит ожидать искажения вольтамперметрических откликов, связанного с большой истинной поверхностью и наличием пор. В связи с этим, целью настоящей работы является оптимизация условий определения истинной поверхности высокодисперсных медных материалов.

В ходе работы проверяли влияние следующих факторов на точность оценок истинной поверхности: концентрация  $\text{PbClO}_4$ , pH раствора, скорость развёртки потенциала, режим размешивания, наличие хлорид-ионов в растворе осаждения, устойчивость образцов в растворе осаждения. В качестве модельных высокодисперсных медных материалов использовали медные пены, осаждённые из растворов (1)  $0.075 \text{ M CuSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  и (2)  $0.075 \text{ M CuSO}_4 + 0.05 \text{ M KCl} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Осаждение проводили в двухэлектродной конфигурации при плотности тока  $3 \text{ A/cm}^2$ . Визуализацию структуры макропор проводили на поперечных срезах методом растровой электронной микроскопии.

Осаждение меди на фоне интенсивного газовыделения из раствора без добавок хлорида приводит к формированию дендритной структуры с колончатой структурой макропор, начинающихся от поверхности подложки (рис. 1).

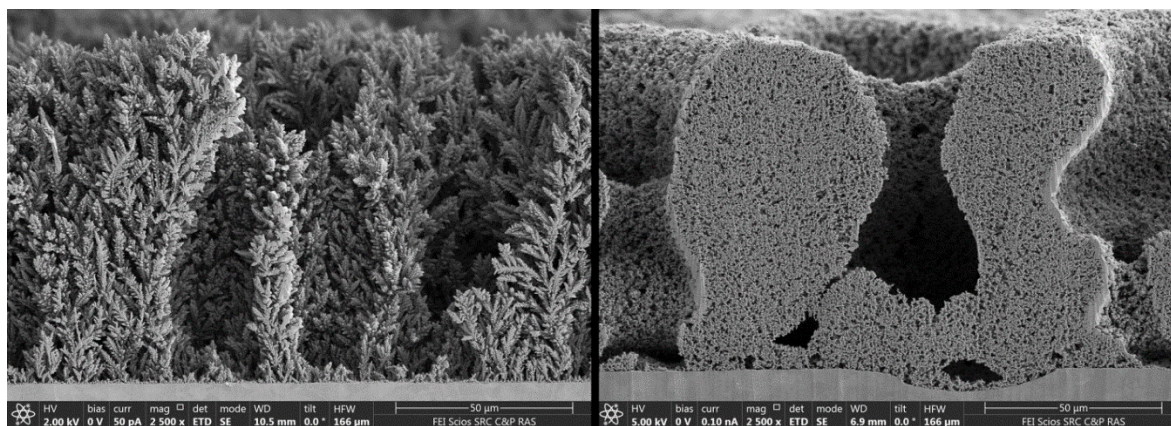


Рисунок 1 – Поперечное сечение медных пен, осаждённых из растворов  $0.075 \text{ M CuSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (слева) и  $0.075 \text{ M CuSO}_4 + 0.05 \text{ M KCl} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (справа).

Было установлено, что наибольшее влияние на точность оценок факторов шероховатости оказывают наличие хлорид-ионов в растворе, концентрация ионов свинца, режим размешивания и скорость развёртки потенциала. Так, наличие хлорид-ионов в растворе приводит к значительному ускорению дофазового осаждения и последующей десорбции адатомов свинца, а также к сдвигу потенциалов максимумов тока в сторону более отрицательных значений. Увеличение концентрации ионов  $Pb^{2+}$  с 2 мМ до 10 мМ также значительно ускоряет формирование слоя адатомов и их десорбцию.

Установлено, что полученные высокодисперсные медные материалы достаточно стабильны при потенциалах дофазового осаждения в растворах с рН 1-4, при этом рН раствора в наибольшей степени влияет на вклад необратимой реакции выделения водорода в величину катодного заряда. Однако, для материалов с факторами шероховатости менее 300 данный эффект значимо не влияет на точность оценок истинной поверхности. Также показано, что перемешивание раствора необходимо для снятия диффузионных ограничений в порах высокодисперсных материалов, что позволяет получать надёжные оценки истинной поверхности при более высоких значениях скорости развёртки потенциала (0.5 – 1 мВ/с).

Таким образом, в результате проведенного исследования предложены оптимальные условия для оценки истинной поверхности высокодисперсных медных материалов по данным десорбции адатомов свинца.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-13-00096, <https://rscf.ru/project/22-13-00096/>.

1. S. Nitopi, E. Bertheussen, S. B. Scott, X. Liu, A. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I. E. L. Stephens, K. Chan, K. Hahn, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, I. Chorkendorff // Chem. Rev., 2019, Т. 119, № 12, С. 7610 – 7672.
2. A. Bewick, J. Jovićević, B. Thomas // Faraday Symp. Chem. Soc., 1977, Т. 12, С. 24 – 35.
3. H. Siegenthaler, K. Jüttner // J. Electroanal. Chem Interfacial Electrochem., 1984, Т. 163, № 1-2, С. 327 – 343.
4. P. Sebastián-Pascual, M. Escudero-Escribano // J. Electroanal. Chem., 2021, Т. 896, С. 115446.

### ***ОБ ИМПЕДАНСЕ ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ RC ЦЕПИ С ПЕРЕМЕННЫМ АКТИВНЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ***

**М.Е. Компан, В.Г. Малышкин**

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург  
kompan@mail.ioffe.ru

Импедансометрия – эффективный метод измерения электрических характеристик сложных структур, незаменимый в случае изучения свойств скрытых интерфейсов. Исходно разработанный как метод для электрохимических исследований, импедансометрия в последнее время активно используется в биологии, в физике твердого тела. Эффективность метода и его широкое использование связаны, в том числе, с наглядностью формата данных, непосредственно получаемых в эксперименте.



Общеизвестные примеры – выявление диффузионных процессов по наклону прямой графика Найквиста, график в форме полукруга для параллельной RC цепи и другие [1].

В ходе исследований свойств интерфейса металлический палладий – полупроводник наблюдался необычный график Найквиста. Известный график импеданса RC имеет форму полукруга, прижатого к оси действительных значений импеданса. В нашем случае записывались характеристики ( $Z'$  и  $Z''$ ) объекта при сканировании напряжения смещения на фиксированной частоте. Оказалось, что в этом случае график Найквиста представлял собой полуокружность, прижатую диаметром к оси мнимых значений импеданса. Такой тип графика не был опубликован ранее другими авторами. В то же время его характерный вид позволял предполагать, что подобный график должен однозначно указывать на тип объекта и процессы, происходящие при сканировании.

Было предположено, что подобными характеристиками должны описываться объекты, подобные первоначально исследованному - содержащими потенциальные барьеры на пути протекания тока. Серия экспериментов с полупроводниковыми p-n подтвердила это предположение [2].

Также было показано аналитически, что подобными годографами импеданса должны описываться любые объекты, эквивалентные параллельным RC цепям при условии сильной зависимости активной компоненты импеданса от приложенного постоянного напряжения, причем вне зависимости от конкретной природы сопротивления. Вывод также подтвержден математическим моделированием. Особые точки графика, как и в случае традиционного варианта графика Найквиста, позволяют определить R и C

Дальнейший анализ показал, что удивительная универсальность найденного соотношения и аналогия его с известным годографом импеданса при изменении частоты обусловлена универсальными математическими соотношениями между импедансом и кондуктансом [3,4].

1. Графов Б.М., Укше Е.А. «Электрохимические цепи переменного тока» Успехи химии, т.44, в.11, 1979 (1975)
2. Компан М.Е., Малышкин В.Г. Электрохимия, т.57, в.9, 549, (2021)
3. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. «Методы теории функций комплексного переменного» // «Наука» (1987). 688 с.
4. Лаврик В.И., Савенков В.Н. «Справочник по конформным отображениям» // Наукова думка, Киев, (1970), 252 стр

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА В ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ МЕАНДРА**

**В.С. Никитин, В.М. Рудой, Т.Н. Останина**

УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, химико-технологический институт, Екатеринбург, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия  
nikitin-viacheslav@mail.ru

В процессе электроосаждения при задании тока наблюдается изменение структурных свойств рыхлого осадка цинка вплоть до образования скорлупы («заковывания») компактного металла на его внешней поверхности. Следствием этого является зависимость от времени гранулометрического состава порошка, который

получают после счистки осадка с электрода. В связи с этим представляет интерес прогнозирование времени «заковывания» рыхлых осадков.

На кафедре ТЭХП была разработана феноменологическая модель, позволяющая рассчитать продолжительность электролиза до момента образования скорлупы на фронте роста рыхлого осадка. В момент полного «заковывания» происходит смыкание ветвей дендритов на фронте роста осадка, и диаметр вершин ( $2r_B$ ) становится равен среднему расстоянию между их центрами ( $g$ ):  $2r_B = g$ . Среднее расстояние между центрами ветвей в любой момент времени зависит от плотности точек роста на внешней поверхности осадка ( $N_{yd}$ ):

$$g(t) = [N_{yd}(t)]^{-1/2}. \quad (1)$$

С учетом поверхности фронта роста осадка:  $N_{yd}(t) = N(t) / [\pi(d_0 + 2y(t))H]$

( $N$  – количество вершин дендритов;  $y$  – толщина дендритного осадка, м;  $d_0$  и  $H$  – диаметр и высота цилиндрического электрода, м).

В условиях высоких диффузионных ограничений, когда заданный ток превышает предельный диффузионный ток, разряд цинка происходит на вершинах малого радиуса кривизны. При этом плотность тока металла равна предельной плотности тока сферической диффузии, что позволяет рассчитать радиус вершин:

$$r_B(t) = \frac{Dc_0v_{Zn}}{dy/dt}, \quad (2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии ионов цинка, м<sup>2</sup>/с;  $c_0$  – концентрация разряжающихся ионов цинка, моль/м<sup>3</sup>;  $v_{Zn}$  – молярный объем цинка, м<sup>3</sup>/моль;  $dy/dt$  – скорость роста рыхлого осадка цинка, м/с.

Количество вершин в любой момент времени можно оценить по величине скорости осаждения металла и скорости роста рыхлого осадка:

$$N(t) = \frac{v_{Zn} \cdot I \cdot V_{Zn}^d(t)}{zF \cdot \pi \cdot r_B^2 \cdot dy/dt}. \quad (3)$$

где  $I$  – сила тока, А;  $z$  – число электронов;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль.

Дифференциальный выход по току цинка  $V_{Zn}^d$  характеризует скорость процесса восстановления ионов цинка в конкретный момент времени. Дифференциальный выход по току водорода  $V_{H_2}^d$  определяли по объему выделившегося газа  $\Delta V_{H_2}$  за малый интервал времени  $\Delta t$ , а затем рассчитывали  $V_{Zn}^d$ :

$$V_{Zn}^d(t) = 1 - V_{H_2}^d(t) = 1 - 2 \cdot \Delta V_{H_2}(t)F / (\vartheta \cdot \Delta t), \quad (4)$$

где  $\vartheta$  – молярный объем газа, м<sup>3</sup>/моль.

Цель настоящей работы заключалась в расчете с помощью феноменологической модели изменения структурных характеристик и оценке времени «заковывания» рыхлого осадка цинка при электроосаждении в токовых режимах меандра.

Дендритные осадки цинка получали из цинкатного электролита, содержащего 0,3 М ZnO и 4 М NaOH. В качестве рабочего электрода использовали штырьковый цинковый электрод диаметром  $d_0 = 2$  мм и высотой  $H = 10$  мм. Для исследования использовали установку, позволяющую одновременно с электрохимическими измерениями проводить видеозапись процесса роста осадка и осуществлять сбор выделяющегося водорода в бюретку, расположенную над рабочим электродом. С помощью электрохимической станции Solartron 1280С задавали ток, превышающий в 6 раз предельный диффузионный ток на электроде с гладкой поверхностью. Режимы меандра представляли собой чередование импульсов постоянного тока  $\tau_{имп}$  и пауз  $\tau_{п}$  одинаковой длительности (с): 5/5; 15/15; 30/30. Поскольку ток во время пауз был равен нулю и новых дендритов не образовывалось, число вершин в режимах меандра рассчитывали по ур. (3) за время осаждения  $t_{ос} = t - \sum \tau_{п}$ .

Расчеты по модели показали, что как в режиме постоянного тока, так и при импульсном задании тока наблюдается увеличение во времени диаметра ветвей дендритов и расстояния между их центрами. При этом диаметр ветвей увеличивается быстрее, чем изменяется расстояние между ними, поэтому в ходе длительного электролиза возможно «заковывание» рыхлого осадка.

Быстрое увеличение диаметра ветвей дендритов при импульсном задании тока связано с тем, что в период пауз происходит диффузия разряжающихся ионов цинка из объема раствора в глубину рыхлого осадка. Это приводит к снижению диффузионных ограничений для разряда металла. При постоянном токе концентрация ионов цинка у поверхности осадка и в его глубине остается близкой к нулю в течение всего электролиза.

Повышение  $\tau_{\text{имп}}$  в режимах меандра от 5 до 30 с приводит к увеличению времени активного роста дендритов цинка и критической толщины осадка  $u_{\text{кр}}$ , при которой начинается образование скорлупы на поверхности рыхлого слоя. Наблюдается линейная зависимость между  $u_{\text{кр}}$  и  $\tau_{\text{имп}}$  (рис. 1). По мере повышения  $\tau_{\text{имп}}$  осаждение цинка приближается к гальваностатическим условиям (рис. 1, пунктирная линия). Показатель  $u_{\text{кр}}$  осадка позволяет определить продолжительность формирования однородной структуры при различных импульсных режимах задания тока.

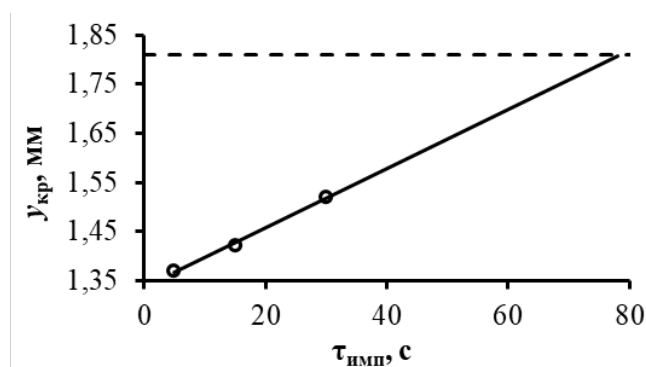


Рисунок 1 – Зависимость критической толщины рыхлого осадка цинка от  $\tau_{\text{имп}}$  в токовых режимах меандра. Пунктирная линия – толщина осадка в гальваностатическом режиме

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект Уральского федерального университета в рамках программы «Приоритет-2030»).

### ***НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА***

**М.В. Новожилова<sup>1</sup>, Ю.А. Положенцева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, улица Политехническая, д. 26, Санкт-Петербург, Россия)

Реакция электрохимического восстановления кислорода (РЭВК) является основным токообразующим процессом для топливных элементов. Эффективность данного процесса напрямую зависит от выбора катализатора. Существует много способов получения катализаторов для топливных элементов, но большинство из них имеют некоторые недостатки: большой размер частиц катализатора, нерегулярная структура или сложный путь синтеза. С точки зрения стабильности и

производительности, материалы на основе платины по-прежнему являются наиболее эффективными катализаторами, однако высокая стоимость и дефицит платины требуют сокращения использования этого металла. Катализаторы на основе комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа являются перспективными благодаря их низкой стоимости, простоте синтеза, высокой активности и устойчивости [1].

В настоящей работе предлагается метод получения каталитических активных композитных материалов для РЭВК путем термического разложения полимерных пленок меди с основаниями Шиффа саленового типа. Катализатор, полученный таким методом, состоит из наноразмерных частиц, равномерно распределенных по поверхности подложки. Мы исследовали электрохимические свойства этих катализаторов методами циклической вольтамперометрии.

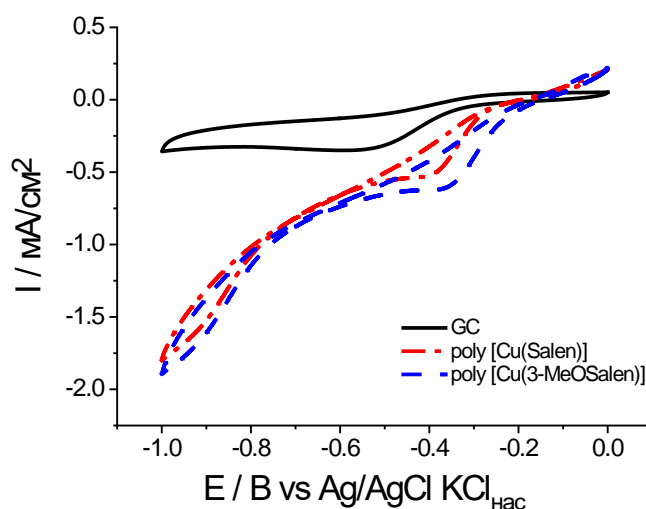


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы РЭВК в 0.2М КОН/Н<sub>2</sub>О (50 мВ/с, предварительная продувка раствора кислородом в течение 10 мин) на стеклоуглеродных электродах, модифицированных продуктами термоллиза полимеров на основе медных комплексов с основаниями Шиффа.

Наноразмерные частицы катализатора, полученные термоллизом, обладают более высокой удельной активностью, чем их аналоги, данные о которых опубликованы в литературе [2,3]. Полученные экспериментальные результаты показывают, что синтезированные катализаторы могут быть потенциально использованы в РЭВК в топливных элементах.

1. Y. Nie, L. Li, and Z. Wei, *Chem Soc Rev.*, 2015, 44, 2168.
2. T. P. Dionízio, A. C. dos Santos, F. P. da Silva, F. da Silva Moura, E. D'Elia, F. M. dos Santos Garrido, M. E. Medeiros, and A. Casellato, *Electrocatalysis*, 2021, 12, 137.
3. C. Wang, Z. Zhang, W. Liu, Q. Zhang, X. Wang, Z. Xie, and Z. Zhou, *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59, 17856.

## ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Т.Н. Останина, Т.С. Трофимова, В.М. Рудой, А.А. Трофимов

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия  
t.s.kuloshvili@urfu.ru

Для снижения энергоемкости процессов электролиза или повышения электрических характеристик химических источников тока применяют пористые электроды с развитой поверхностью. Использование электролитических пен никеля в качестве электродов при получении водорода позволяет существенно уменьшить перенапряжение процесса выделения водорода.

Основным параметром, характеризующим каталитические свойства пористых электродных материалов, является площадь электрохимически активной поверхности. Было показано [1], что для оценки площади неоднородных по свойствам поверхностей оксидных катализаторов, обладающих фрактальными свойствами, может быть использован метод вольтамперометрии. В качестве масштабного фактора, определяющего доступную для электрохимического процесса поверхность, предложено использовать толщину диффузионного слоя ( $\delta$ ). Для фрактальных поверхностей получено [1] выражение для зависимости тока пика от скорости сканирования потенциала с учетом фрактальной размерности ( $D_f$ ):

$$I_p = Bv^{\left(\frac{D_f-1}{2}\right)}$$

Здесь  $B = fp[zFD_o^{1/2}f^{-1}]^{(2-D_f)}D_o^{1/2}C_o$ ,  $f = 0.446\left(\frac{z^3F^3}{RT}\right)^{1/2}$ ;  $z$  – количество электронов, участвующих в реакции;  $D_o$  и  $C_o$  – коэффициент диффузии и концентрация разряжающихся ионов,  $v$  – скорость изменения потенциала.

Целью настоящей работы являлась оценка фрактальных свойств и определение площади активной поверхности электролитических пен никеля по данным вольтамперометрии.

Электролитические пены никеля получали из раствора, содержащего 0,2 моль/л  $NiCl_2$  и 0,2 моль/л  $NH_4Cl$  при плотности тока 1,2 А/см<sup>2</sup> в расчете на исходную поверхность. Толщина пен составила 110 и 145 мкм, соответственно, при времени осаждения 5 и 10 минут. На электродах с осажденными пенами никеля (площадь геометрической поверхности 1 см<sup>2</sup>) снимали вольтамперограммы в растворе 1 моль/л NaOH при скоростях сканирования потенциала от 5, 10, 20, 50, 100, 200 и 500 мВ/с. Электрохимические измерения проводили в ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме, с помощью потенциостата AUTOLAB. Потенциал измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали графит.

На начальном участке катодных кривых имеется пик тока, связанный с реакцией восстановления молекулярного кислорода (рис. 1), следующий подъем тока соответствует реакции выделения водорода. Величина тока пика увеличивается с ростом скорости изменения потенциала. При этом потенциал пика не меняется. Зависимость тока пика от скорости сканирования в логарифмических координатах представляла собой прямую линию, по тангенсу угла наклона которой рассчитывали фрактальную размерность:

$$\ln(I_p) = \ln(B) + \left(\frac{D_f - 1}{2}\right) \ln(v)$$

Фрактальная размерность пены толщиной 110 мкм составила 2,26, а пены толщиной 145 мкм – 2,48. Значение  $D_f > 2$  свидетельствует о фрактальном характере поверхности электролитических пен. С увеличением толщины пены величина  $D_f$  возрастает, что является свидетельством повышения степени развития поверхности. С коэффициентом корреляции близким 1 зависимость тока пика от скорости сканирования потенциала в координатах  $I_p - v^{\left(\frac{D_f-1}{2}\right)}$  представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат.

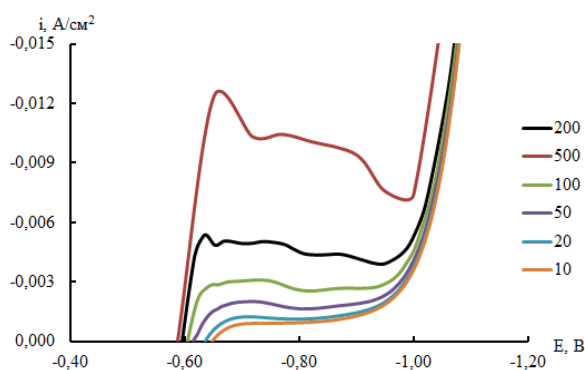


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные в растворе 1 моль/л NaOH, на никелевых пенах при разных скоростях сканирования потенциала. Толщина пены 110 мкм.

По известной фрактальной размерности рассчитывали площадь активной поверхности (табл.1) при разных скоростях сканирования потенциала:

$$S(v) = p[zFD_0^{1/2} f^{-1}]^{(2-D_f)} v^{\left(\frac{D_f-1}{2}\right)}.$$

Таблица 1 – Зависимость площади активной поверхности никелевых пен от скорости сканирования потенциала

$v$ , мВ/с	$S(v)$ , см <sup>2</sup>	
	Толщина пены 110 мкм	Толщина пены 145 мкм
5	3,2	8,6
10	3,5	10,1
20	3,8	12,0
50	4,3	15,0
100	4,7	17,6
200	5,2	20,7
500	5,8	25,8

Реакционная поверхность существенно превосходит геометрическую поверхность пористого электрода и увеличивается с ростом скорости сканирования потенциала. Активная поверхность пены толщиной 145 мкм выше, чем у пены толщиной 110 мкм, что коррелирует с изменением перенапряжения водорода. При плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup> снижение перенапряжения составило 345 и 244 мВ, соответственно на пенах толщиной 145 мкм и 110 мкм.

1. Трофимов А.А., Рудой В.М., Трофимова Т.С., Останина Т.Н. // Гальванотехника и обработка поверхности, 2022., Т.30., № 2., С. 23.

# **СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БИС-(ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНИЛ)ИМИДА ЛИТИЯ И ТРИГЛИМА**

**А.А. Саввина, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын**

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,  
г. Уфа, Россия 450054, проспект Октября, д.69  
asavvina@gmail.com

Сольватные комплексы литиевых солей с апротонными диполярными растворителями, находящимися в жидкофазном состоянии при комнатной температуре, называют сольватными ионными жидкостями (СИЖ) и рассматривают как перспективные электролитные системы для энергоёмких накопителей электрической энергии [1]. Свойства СИЖ определяются свойствами индивидуальных компонентов электролитной системы – литиевой соли и растворителя. Для установления возможности применения СИЖ различного состава в качестве электролитных систем накопителей энергии необходимы исследования их физико-химических свойств, таких как электропроводность и фазовая устойчивость в широком температурном диапазоне.

В работе [2] методом вакуумной гравиметрии нами было показано, что в системе «растворитель-соль» при различных температурах возможно существование сольватных комплексов различного состава. В настоящей работе методом вакуумной гравиметрии был изучен состав сольватных комплексов, существующих в системе диметиловый эфир триэтиленгликоля (G3) – бис-(трифторметансульфонил)имид лития (LiIm) при различных температурах. Установлено, что при температуре 40°C существует  $\text{LiIm} \cdot 2.5\text{G3}$ , при 50°C –  $\text{LiIm} \cdot 2\text{G3}$ , а при 60° и 70°C –  $\text{LiIm} \cdot 1.5 \text{G3}$ . Отдельно методом растворения была получена сольватная ионная жидкость состава  $\text{LiIm} \cdot 1\text{G3}$ , поскольку в работе [3] показано, что система с таким составом также существует.

Были изучены физико-химические свойства СИЖ с целым значением сольватного числа:  $\text{LiIm} \cdot 2\text{G3}$  и  $\text{LiIm} \cdot 1\text{G3}$  и в качестве объекта сравнения - 1М раствора LiIm в G3. Исследования показали, что температурные зависимости электропроводности сольватных комплексов и раствора LiIm в G3 не линейны в координатах уравнения Аррениуса, но хорошо спрямляются в координатах уравнения VTF (рис. 1). Электропроводность сольватных комплексов LiIm с G3 соизмерима с электропроводностью 1 М раствора и снижается по мере уменьшения сольватного числа.

Низкотемпературные свойства СИЖ были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Установлено, что на ДСК термограмме  $\text{LiIm} \cdot 2\text{G3}$  при охлаждении не наблюдается никаких тепловых эффектов, однако при нагреве наблюдаются два тепловых эффекта: при -44°C - экзотермический сложной формы и при -27°C - широкий эндотермический (рис. 2а). На ДСК термограмме  $\text{LiIm} \cdot 1\text{G3}$  тепловые эффекты наблюдаются как при нагреве, так и охлаждении (рис. 2б). Процесс охлаждения сопровождается двумя экзотермическими тепловыми эффектами, наблюдаемыми при -12°C и -54°C. На кривой нагрева наблюдаются 3 тепловых эффекта – 2 эндотермических при -52°C и +24°C и один экзотермический при -27°C.

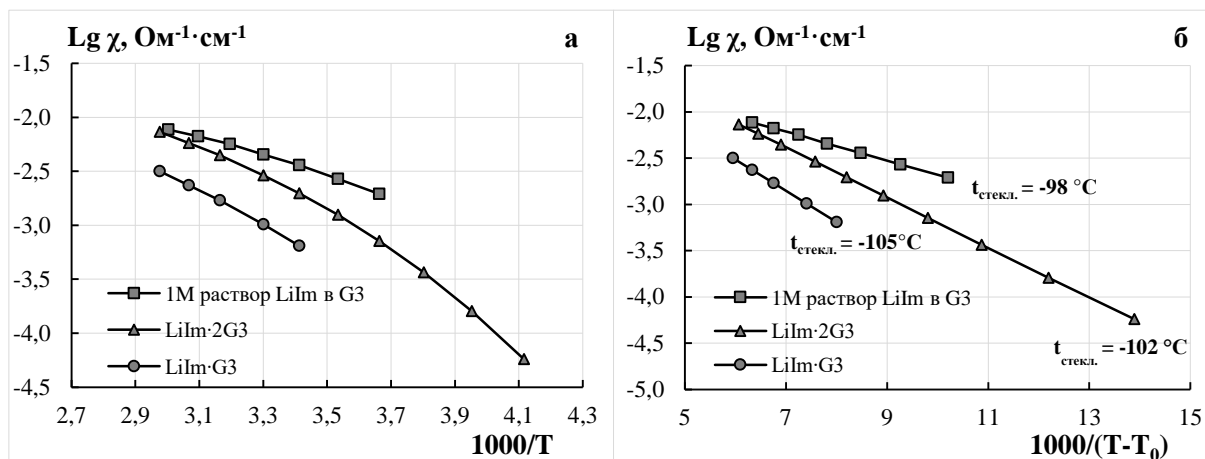


Рисунок 1 – Температурные зависимости удельной ионной проводимости 1М раствора LiIm в G3 и сольватных комплексов LiIm · 2G3, LiIm · G3 в координатах уравнения Аррениуса (а) и уравнения VTF (б).

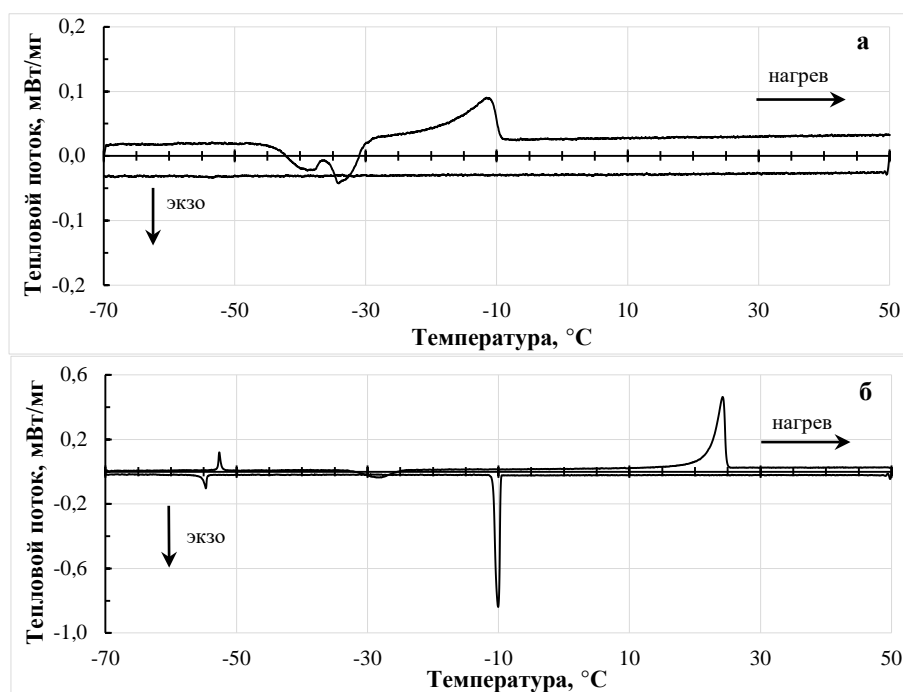


Рисунок 2 – ДСК термограммы сольватных ионных жидкостей LiIm · 2G3 (а), LiIm · G3 (б). Скорость нагрева/охлаждения – 1 К/мин в среде аргона.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ, проект RSF-NSFC №21-43-00006 «Ион-сольватные комплексы полисульфидов лития и их электрохимическое поведение в литий-серных аккумуляторах».

1. Yamada Y. and Yamada A., Review-Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., V. 162, 2015, P. A2406.
2. Карасева Е.В., Саввина А.А., Кузьмина Е.В., Мочалов С.Э., Колосницын В.С. // Журнал физической химии, 2022., Т.96., № 1., С. 70-75.
3. Yoshida K., Tsuchiya M., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M., Change from Glyme Solutions to Quasi-ionic Liquids for Binary Mixtures Consisting of Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and Glymes, J. Phys. Chem., V. 115, 2011, P. 18384-18394.



## **ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ**

**Г.Б. Куншина, И.В. Бочарова, Н.А. Яковлева**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья - обособленное подразделение ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманской обл., 184209, Россия  
g.kunshina@ksc.ru

Твердые электролиты отличаются высокой термической стабильностью по сравнению с жидкими и полимерными электролитами. Наиболее термически стабильными являются оксидные твердые электролиты с литий-ионной проводимостью. Термическую стабильность твердых электролитов исследовали методом совмещенного анализа дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии (ДСК/ТГ) на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 20-1400°C со скоростью нагрева 10 град/мин. Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 Shimadzu (CuK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор).

Разработанный оригинальный способ синтеза твердого электролита с гранатоподобной структурой состава Li $_{7-3x}$ Al $_x$ La $_3$ Zr $_2$ O $_{12}$  (LLZ) подробно описан [1]. При синтезе LLZ использование в составе шихты низкоплавких кристаллогидратов ZrO(NO $_3$ ) $_2$ ·2H $_2$ O, La(NO $_3$ ) $_3$ ·6H $_2$ O и Al(NO $_3$ ) $_3$ ·9H $_2$ O ускоряет процесс взаимодействия исходных компонентов за счет их плавления и способствует равномерному распределению добавки прекурсора Al, который обеспечивает формирование высокопроводящей кубической модификации электролита.

По результатам термического анализа шихты для синтеза LLZ последовательная потеря массы за счет термического разложения нитратов происходит в интервале до 600°C. Потери массы при температуре выше 650°C не наблюдалось. Яркого выраженного экзотермического эффекта образования LLZ на кривой ДСК не зафиксировано по причине вероятной растянутости процесса во времени и его протекания в широком интервале температур. Финальную температуру образования LLZ далее устанавливали по данным РФА. Получение кристаллических монофазных порошков LLZ происходило за одну стадию при t = 900°C, что значительно ниже температуры классического твердофазного синтеза (1200°C).

В литературе сообщается о разложении твердого электролита LLZ до фазы La $_2$ Zr $_2$ O $_7$  со структурой пирохлора из-за потери лития при повышенных температурах, экспериментальные температуры разложения LLZ на воздухе варьируются в диапазоне от 1250°C до 1340°C. При температуре 1340°C наблюдается большой эндотермический пик, который соответствует разложению фазы LLZ [2]. По данным РФА твердый электролит состава Li $_{7-x}$ La $_3$ Zr $_2$ O $_{12-0.5x}$  (x=0.5~0.7) при температуре 1250°C распадается на La $_2$ Zr $_2$ O $_7$  в качестве основной фазы и неизвестные второстепенные фазы [3].

На термограмме синтезированной однофазной керамики LLZ вплоть до температуры плавления никаких термических эффектов и фазовых переходов не было обнаружено. Изменение массы на кривой ТГ составляло менее 1%. Для тетрагональной модификации недопированного LLZ (ICDD PDF 01-080-6140) на кривой ДСК (рис. 1а) наблюдали единичный ярко выраженный пик при 1309°C, соответствующий температуре плавления.

Интенсивные эндотермические пики плавления на кривой ДСК для образца LLZ кубической модификации (ICDD PDF 01-080-7219) при температуре 1343°C и 1365°C (рис. 1б), вероятно, связаны с присутствием в кубическом образце LLZ некоторого

количества тетрагональной модификации, которое не определяется методом РФА. Авторы [4] связывают с термическим разложением LLZ появление на кривой ДСК значительного эндотермического пика при 1291°C для недопированного (тетрагонального) и при 1315°C для Al-допированного (кубического) LLZ, что демонстрирует влияние допирования Al на термическую стабильность LLZ.

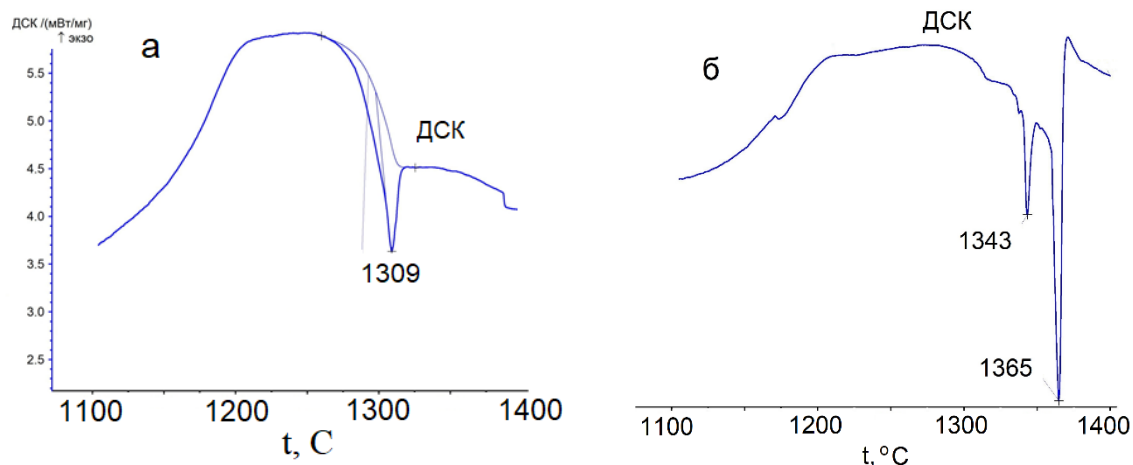


Рисунок 1 - Термограммы тетрагонального (а) и кубического (б) LLZ после спекания при 1150°C (1-й цикл нагревания).

При повышении температуры спекания (>1000°C) тетрагональный LLZ начинает разлагаться с появлением фазы  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  из-за термической нестабильности, вызванной потерей лития [2]. Содержание  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (ICDD PDF 01-070-5602) увеличивается (определено по интенсивности пиков на рентгенограмме) по мере увеличения продолжительности спекания с 6% до 10%.

Таким образом, была определена температура плавления с последующим разложением твердого электролита LLZ тетрагональной и кубической модификации, подтверждена термическая стабильность до 1150°C и установлено разложение LLZ на  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  в качестве основной фазы в результате плавления.

1. Куншина Г.Б., Иваненко В.И., Бочарова И.В. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. С. 734.
2. H. Geng, K. Chen, D. Yi, A. Mei, M. Huang, Y. Lin, C. Nan, Formation Mechanism of Garnet-Like  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Powder Prepared by Solid State Reaction, *Rare Metal Mat. Eng.*, V. 45, 2016, P. 612.
3. M. Huang, T. Liu, Y. Deng, H. Geng, Y. Shen, Y. Lin, C.-W. Nan, Effect of sintering temperature on structure and ionic conductivity of  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-0.5x}$  ( $x = 0.5 \sim 0.7$ ) ceramics, *Solid State Ionics*, V. 204-205, 2011, P. 41.
4. J. Košir, S. Mousavihashemi, B. P. Wilson, E.-L. Rautama, T. Kallio, Comparative analysis on the thermal, structural, and electrochemical properties of Al-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes through solid state and sol-gel routes, *Solid State Ionics*, V. 380, 2022, 115943

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПЛЕНАРНАЯ СЕКЦИЯ</b> .....	<b>4</b>
<i>ЕМКОСТЬ КАТОДОВ <math>\text{LiFePO}_4</math> И ОПТИМИЗАЦИЯ ФОРМЫ ИХ АНИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛИТОВ.</i> А.В. Бобыль .....	4
<i>ОТ ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ К ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМУ ПОЛУЧЕНИЮ РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ.</i> С.А. Кузнецов .....	5
<i>ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ: РАЗРАБОТКИ ВЯТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА.</i> А.В. Кузьмин .....	6
<i>ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ В ПОСТ-ЛИТИЙ-ИОННУЮ ЭПОХУ</i> А.М. Скундин .....	7
<b>СЕКЦИЯ: ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА</b> .....	<b>9</b>
<i>О НЕЛИНЕЙНОСТИ ЗАРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНДЕНСАТОРОВ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА (EDLC).</i> Д. В. Агафонов, И. В. Есарев, Ю. В. Суровикин, А. В. Лавренов .....	9
<i>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.</i> Е.В. Белецкий, Е.П. Савельев, О.В. Левин .....	11
<i>ПОЛИМЕРНЫЕ СЛОИ С СОПРОТИВЛЕНИЕМ, ЗАВИСЯЩИМ ОТ ПРИЛОЖЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА: УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ЗАЩИТЕ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.</i> Е.В. Белецкий, О.В. Левин .....	13
<i>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <math>\text{MOS}_2/\text{RGO}</math> КАК МАТЕРИАЛОВ АНОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.</i> А. И. Волков, В. В. Кондратьев .....	14
<i>О ВОЗМОЖНОСТИ ЭФФЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В БАТАРЕЯХ ПОГРУЖНОГО ТИПА ПОДВОДНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ.</i> А. В. Галушкина, М. А. Мартын, А. С. Свиридонова, М. В. Птицын .....	16
<i>НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ И ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА С ЗАДАННОЙ МОРФОЛОГИЕЙ.</i> Н.В. Жаров, М.В. Маслова .....	17
<i>СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.</i> В.В. Жданов, А.М. Румянцев .....	19
<i>ON THE ROLE OF ELECTROLYTE IN APROTIC <math>\text{Mg-O}_2</math> BATTERY PERFORMANCE.</i> Т.К. Zakharchenko, М.А. Nazarov, М.В. Golubev, А.И. Inozemtseva .....	20
<i>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ <math>\text{V}_2\text{O}_5</math> КАТОДОВ, ДОПИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ.</i> М.А. Каменский, Ф.С. Волков, А.И. Волков, Е.Г. Толстопятова, С.Н. Елисеева, В.В. Кондратьев .....	21
<i>ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕДОКС-СИСТЕМ ДЛЯ КРУПНОМАСШТАБНОГО НАКОПЛЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ.</i> И. А. Казаринов, Д. Е. Воронков, В. В. Олискевич, А. Ю. Абрамов .....	22

<i>ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТОКОПРОВОДЯЩЕЙ ДОБАВКИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИИ.</i> К.Э. Киреев, Л.С. Полякова, Д.В. Агафонов, Ю.В. Суровикин .....	25
<i>ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФОСФИДА ГЕРМАНИЯ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.</i> Е.В. Ковтушенко, С.А. Ли, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин .....	26
<i>КАТИОН-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЕ (DRX) И ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ (НЕО) ОКСИДЫ/ОКСИФТОРИДЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.</i> Н.В. Косова .....	27
<i>ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЛИТИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОЛОВА.</i> Е.В. Корбова, М.С. Липкин, В.М. Липкин, В.А. Волошин, Ю.Г. Москалев, Е.Ю. Чеснокова .....	29
<i>НАТРИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ Э</i>	
<i>ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ.</i> Е.В. Кузьмина, К.Р. Юсупова, Д.В. Колосницын, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын .....	32
<i>ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СК ДЭС.</i> Р.М. Кутлимуратов, А. Р. Кузнецова, Д.А. Хромин, Д. В. Агафонов, Ю. В. Суровикин .....	33
<i>NiO/S КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА.</i> А.М. Леонова, Н.М. Леонова, О.А. Баширов, А.В. Суздальцев .....	35
<i>ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДОВ НА ОСНОВЕ NiO, C И Si В ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА.</i> Н.М. Леонова, А.М. Леонова, О.А. Баширов, А.В. Суздальцев .....	37
<i>ТВЕРДЫЕ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ.</i> А.Д. Макарова, В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский, Е.В. Третьяченко, М.А. Викулова, Н.О. Морозова, В.С. Кузьмина, Я.А. Гоннова, А.М. Байняшев .....	39
<i>БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ МИКРООРГАНИЗМОВ ESCHERICHIA COLI И KLEWANELLA XIAMENENSIS.</i> М.О. Мещерякова, И.А. Казаринов .....	41
<i>О ВЛИЯНИИ ГРАФИТАЦИИ И КОЛИЧЕСТВА ПИРОЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА.</i> Л.С. Полякова, Д.В. Агафонов, Ю.В. Суровикин .....	44
<i>КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ВАРИСТОРНЫЙ ЭФФЕКТ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.</i> А.С. Рудый, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, А.Б. Чурилов, С.В. Курбатов, А.В. Новожилова, Ю.С. Егорова, Е.А. Козлов .....	46
<i>ОКСИФТОРИД ТИТАНА КАК МАТЕРИАЛ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА.</i> А.М. Румянцев, Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, Г.В. Ли, Д.А. Ложкина .....	47
<i>СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <math>AlxV_2O_5</math> КАТОДОВ ДЛЯ ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.</i> Ю.Д. Сальникова, М.А. Каменский, А.И. Волков, Е.Г. Толстопятова, В.В. Кондратьев .....	49

<i>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ LI-S БАТАРЕЙ. И.Ю. Сапурина, М.Е. Компан, В.Г. Малышкин .....</i>	<i>50</i>
<i>РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ОПТИМАЛЬНОГО ВЫБОРА КОМПОНЕНТОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ. А.Семенкова, В.В. Новоселов, М.С. Липкин, Н. Д. Бондарев .....</i>	<i>51</i>
<i>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Li-ЭГИРИНА (LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА. Е.В. Сенцова, Л.С. Полякова, Д.В. Агафонов, В.В. Русан .....</i>	<i>52</i>
<i>ПОРИСТЫЕ НАНОСЛОИ НИТРИДА КОБАЛЬТА С N-ЛЕГИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ В КАЧЕСТВЕ НАДЕЖНЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВОЗДУШНО-ЦИНКОВОГО АККУМУЛЯТОРА. Ю. Сун, Д. Ю, С. Ву, Д. Се, Я. Сун, П.С. Вишняков, Ф. Ху, Л. Ли, Ч. Ли, М.Ю. Максимов, К.М. Эль-Хатиб, Ш. Пэн .....</i>	<i>54</i>
<i>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИТ. А.М. Тимонов, И.А. Чепурная, Е.А. Смирнова, А.В. Анкудинов.....</i>	<i>56</i>
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ПРОСТЫХ И ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ(V) В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ЦИНК-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА. Е.Г. Толстопятова, Ф.С. Волков, С.Н. Елисеева, А.И. Волков, М.А. Каменский, А.С. Глухарев, В.В. Кондратьев .....</i>	<i>57</i>
<i>ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВО-ОДНОРОДНЫХ ПОРОШКОВ LiFePO<sub>4</sub>. М.П. Фараджева, Д.В. Агафонов, А.В. Бобыль, О.И. Коньков</i>	<i>59</i>
<i>ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С КОКСОПЕКОВОЙ МАТРИЦЕЙ НА ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СК ДЭС. Д.А. Хромин, А.Р. Кузнецова, Р.М. Кутлимуратов, Д.В. Агафонов, Ю.В. Суловикин .</i>	<i>61</i>
<i>МАТЕРИАЛ КАТОДА АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ НАНОНИТЕЙ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ. А.С. Шарлаев, А.И. Волков, В.В. Кондратьев, О.Я. Березина, Д.Н. Ларионов.....</i>	<i>62</i>
<i>ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛДИСУЛЬФИДА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ. Л.В. Шеина, Л.А. Храмцова, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын .....</i>	<i>64</i>
<i>НИОБИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ А</i>	
<i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ В СУЛЬФОЛАНЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ. А.Р. Юсупова, Ю.В. Кузьмина, Г.Б. Камалова, В.С. Колосницын .....</i>	<i>68</i>
<b>М</b>	
<b>СЕКЦИЯ: ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ.....</b>	<b>70</b>
<i>ИНВЕРСИОННАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ НЕСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА. М.Н. Бобров , С. Киреева, А.С. Игошева .....</i>	<i>70</i>
<i>ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МДО-ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В КОРОТКО ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ. П.И. Бутягин , С.С. Арбузова , А.И. Кондратенко, А.В. Большанин .....</i>	<i>72</i>
<b>В</b>	
<i>МНОГОФАКТОРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ. Д.А. Гукасов, В.А. Терешкин.....</i>	<i>73</i>
<i>Д.З. Цыдыпылов, Н.В. Косова .....</i>	<i>66</i>

<i>ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НЕПРОФИЛИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОД-ИНСТРУМЕНТОМ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИМПУЛЬСОВ ТОКА С ПЕРЕМЕННЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ЗАПОЛНЕНИЯ.</i> А.Т. Идрисов, Т.Р. Идрисов.....	74
<i>ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НИОБИЯ ДЛЯ РОТОРА КРИОГИРОСКОПА.</i> М.А. Окунев, А.Р. Дубровский, С.А. Кузнецов .....	76
<i>ТОКОВАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА Cu(I) НА СПЛАВАХ Cu-Zn.</i> А.А. Севостьянова, М.Ю. Кутепова, С.Н. Грушевская, О.А. Козадеров .....	77
<i>НОВЫЕ БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ С ТИОМОЧЕВИННЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ .</i> Н.Г.Сосновская, Н.В.Истомина, Г.Н.Чернышева, И.Б.Розенцвейг, Н.А.Корчвин .....	79
<i>ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ.</i> В.Ю. Турыгин, М.Н. Бобров, М.С. Лянгасов, К.В. Вотинцева .....	81
<b>ПОДСЕКЦИЯ: СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ.....</b>	<b>83</b>
<i>ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МДО-ПОКРЫТИЙ.</i> С.С. Арбузова, П.И. Бутягин, А.В. Большанин, Н.Ю. Федотов .....	83
<i>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ИНТЕРКОННЕКТОРОВ ТОТЭ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ.</i> А.Н. Бушуев, И.В. Толстобров, О.В. Елькин, Н.С. Саетова, М.С. Бобро, А.И. Анкудович, А.В. Кузьмин .....	84
<i>ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ С ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ В БОКОВОЙ ЦЕПИ НА СКОРОСТЬ ХЛОРИДНОЙ КОРРОЗИИ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ.</i> Е.А. Ильина, О.А. Козадеров .....	86
<i>ИНГИБИРОВАНИЕ ХЛОРИДНОЙ КОРРОЗИИ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ ОРГАНИЧЕСКИМИ АММОНИЙНЫМИ СОЛЯМИ С ДИМЕТИЛАМИНОГРУППОЙ В БОКОВОЙ ЦЕПИ.</i> К.А. Ткаченко, О.А. Козадеров .....	88
<b>ПОДСЕКЦИЯ: ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ .....</b>	<b>90</b>
<i>ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ.</i> А.А. Давтян, А.Е. Доценко, Л.Г. Седун, Е.С. Печенкина.....	90
<i>ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ.</i> А.Е. Доценко, А.А. Давтян, Е.С. Печенкина .....	92
<i>ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ДИФфуЗИОННУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МФ-4СК.</i> Л. Г. Седун, Е. С. Печенкина .....	93
<i>ЕМКОСТНАЯ ДЕИОНИЗАЦИЯ ВАНН УЛАВЛИВАНИЯ.</i> Д. А. Трофимец, Д.В. Агафонов.....	95
<i>ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В УСЛОВИЯХ УЖЕСТОЧЕНИЯ НОРМАТИВОВ ПДК.</i> В.Ю. Турыгин, Н.А. Харламова, А.В. Соколов.....	96

<i>АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАСТИНЧАТЫХ КОАЛЕСЦЕНТНЫХ СЕПАРАТОРОВ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.</i> Р.А. Хасаев, М.Н. Бобров, К.Г. Каргин. 98	
<b>СЕКЦИЯ: ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ .....</b>	<b>100</b>
<i>ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПИТТИНГА НА КОБАЛЬТЕ ПРИ ЕГО ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ ИЗ ХЛОРИДНОГО РАСТВОРА.</i> А.Г. Касиков, П. В.Смирнов, В.В. Семушин.....	100
<i>МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ВОДЫ С БАРЬЕРНЫМ СЛОЕМ.</i> А.Г. Касцова, Е.С. Печенкина .....	102
<b>ПОДСЕКЦИЯ: ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ.....</b>	<b>104</b>
<i>ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА РАСПЛАВА НА КИНЕТИКУ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС ПАРЫ Ti(IV)/Ti(III) В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА.</i> Д.А. Ветрова, С.А. Кузнецов.....	104
<i>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ.</i> А.Н. Грязнов, Д.С. Слесарев, В.С. Долматов.....	106
<i>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ХРОМА НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ.</i> А.Н. Грязнов, Д.С. Слесарев, В.С. Долматов .....	108
<i>ПИРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОЯТ РБН.</i> А.С. Берсенёва, А.С. Холкина, В.А. Ковров, Ю.П. Зайков, Ю.С. Мочалов .....	110
<i>ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ И ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> НА МОРФОЛОГИЮ ОСАДКОВ.</i> О.Б. Павленко, Ю.А. Парасотченко, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков .....	112
<i>ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА НА МОРФОЛОГИЮ ОСАДКА КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.</i> Ю.А. Парасотченко, О.Б. Павленко, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков .....	114
<b>СЕКЦИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ .....</b>	<b>116</b>
<i>ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУСОРОВ НА АКТИВНОСТЬ БЕЗМЕТАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА.</i> Е.В. Алексеева, К.А. Харисова .....	116
<i>ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПЛАТИНЫ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ H<sub>2</sub>PTCL<sub>6</sub>.</i> Е.О. Венкова, А.Р. Кузнецова .....	117
<i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МЕДНЫХ ПЕН ПО ДЕСОРБЦИИ АДАТОМОВ СВИНЦА.</i> Э. Е. Левин, Д. А. Морозов, В. В. Фролов, Н. А. Архарова, В. А. Никитина .....	118
<i>ОБ ИМПЕДАНСЕ ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ RC ЦЕПИ С ПЕРЕМЕННЫМ АКТИВНЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ.</i> М.Е. Компан, В.Г. Малышкин .....	120
<i>МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА В ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ МЕАНДРА.</i> В.С. Никитин, В.М. Рудой, Т.Н. Останина.....	121
<i>НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА.</i> М.В. Новожилова, Ю.А. Положенцева.....	123

<i>ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ.</i> Т.Н. Останина, Т.С. Трофимова, В.М. Рудой, А.А. Трофимов .....	125
<i>СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БИС-(ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНИЛ)ИМИДА ЛИТИЯ И ТРИГЛИМА.</i> А.А. Саввина, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын.....	127
<i>ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ.</i> Г.Б. Куншина, И.В. Бочарова, Н.А. Яковлева.....	132



## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

G  
Golubev M.V., 20

I  
Inozemtseva A.I., 20

N  
Nazarov M.A., 20

Z  
Zakharchenko T.K., 20

A  
Абрамов А. Ю., 22  
Агафонов Д.В., 95  
Агафонов Д. В., 9, 33  
Агафонов Д.В., 25, 44, 52,  
59, 61

Алексеева Е.В., 116  
Анкудинов А.В., 56  
Анкудович А.И., 84  
Арбузова С.С., 72, 83  
Архарова Н. А., 118  
Астрова Е.В., 47

Б  
Байняшев А.М., 39  
Баширов О.А., 35, 37  
Белецкий Е.В., 11, 13  
Березина О.Я., 62  
Берсенёва А.С., 110  
Бобро М.С., 84  
Бобров М.Н., 70, 81, 98  
Бобыль А.В., 4  
Бобыль А.В., 59  
Большанин А.В., 72, 83  
Бондарев Н. Д., 51  
Бочарова И.В., 132  
Бутягин П.И., 72, 83  
Бушуев А.Н., 84

В  
Венкова Е.О., 117  
Ветрова Д.А., 104  
Викулова М.А., 39

Вишняков П.С., 54  
Волков А. И., 14  
Волков А.И., 21, 49, 57, 62  
Волков Ф.С., 21, 57  
Волошин В.А., 29  
Воронков Д. Е., 22  
Вотинцева К.В., 81  
Ву С., 54

Г  
Гаврилин И.М., 31  
Галушкина А. В., 16  
Глухарев А.С., 57  
Гоннова Я.А., 39  
Гороховский А.В., 39  
Гоффман В.Г., 39  
Грушевская С.Н., 77  
Грызлов Д.Ю., 31  
Грязнов А.Н., 106, 108  
Гукасов Д.А., 73

Д  
Давтян А.А., 90, 92  
Долматов В.С., 106, 108  
Доценко А.Е., 90, 92  
Дубровский А.Р., 76

Е  
Егорова Ю.С., 46  
Елисеева С.Н., 21, 57  
Елькин О.В., 84  
Есарев И. В., 9

Ж  
Жаров Н.В., 17  
Жданов В.В., 19

З  
Зайков Ю.П., 110, 112, 114

И  
Игошева А.С., 70  
Идрисов А.Т., 74  
Идрисов Т.Р., 74  
Ильина Е.А., 86  
Истомина Н.В., 79

К  
Казаринов И. А., 22  
Казаринов И.А., 41  
Камалова Г.Б., 68  
Каменский М.А., 21, 49,  
57  
Карасева Е.В., 32, 64, 127  
Каргин К.Г., 98  
Касиков А.Г., 100  
Касцова А.Г., 102  
Киреев К.Э., 25  
Киреева С., 70  
Ковров В.А., 110  
Ковтушенко Е.В., 26  
Козадеров О.А., 77, 86, 88  
Козлов Е.А., 46  
Колосницын В.С., 32, 64,  
68, 127  
Колосницын Д.В., 32  
Компан М.Е., 50, 120  
Кондратенко А.И., 72  
Кондратьев В. В., 14  
Кондратьев В.В., 21, 49,  
57, 62  
Коньков О.И., 59  
Корбова Е.В., 29  
Корчвин Н.А., 79  
Косова Н.В., 27, 66  
Кудряшова Ю.О., 31  
Кузнецов С.А., 5  
Кузнецов С.А., 76  
Кузнецов С.А., 104  
Кузнецова А. Р., 33  
Кузнецова А.Р., 61, 117  
Кузьмин А.В., 6, 84  
Кузьмина В.С., 39  
Кузьмина Е.В., 32, 68  
Кулова Т.Л., 26, 31  
Куншина Г.Б., 132  
Курбатов С.В., 46  
Кутепова М.Ю., 77  
Кутлимуратов Р.М., 33, 61

Л  
Лавренов А. В., 9  
Ларионов Д.Н., 62

Левин О.В., 11, 13  
Левин Э. Е., 118  
Леонова А.М., 35, 37  
Леонова Н.М., 35, 37  
Ли Г.В., 47  
Ли Л., 54  
Ли С.А., 26  
Ли Ч., 54  
Липкин В.М., 29  
Липкин М.С., 29, 51  
Ложкина Д.А., 47  
Лянгасов М.С., 81

## М

Макарова А.Д., 39  
Максимов М.Ю., 54  
Мальшкін В.Г., 50, 120  
Мартын М. А., 16  
Маслова М.В., 17  
Мещерякова М.О., 41  
Мироненко А.А., 46  
Морозов Д. А., 118  
Морозова Н.О., 39  
Москалев Ю.Г., 29  
Мочалов Ю.С., 110

## Н

Наумов В.В., 46  
Никитин В.С., 121  
Никитина В. А., 118  
Новожилова А.В., 46  
Новожилова М.В., 123  
Новоселов В.В., 51

## О

Окунев М.А., 76  
Олискевич В. В., 22  
Останина Т.Н., 121, 125

## П

Павленко О.Б., 112, 114  
Парасотченко Ю.А., 112,  
114  
Парфеньева А.В., 47  
Печенкина Е. С., 93  
Печенкина Е.С., 90, 92,  
102

Положенцева Ю.А., 123  
Полякова Л.С., 25, 44, 52  
Птицын М. В., 16  
Пэн Ш., 54

## Р

Розенцвейг И.Б., 79  
Рудой В.М., 121, 125  
Рудый А.С., 46  
Румянцев А.М., 19, 47  
Русан В.В., 52

## С

Саввина А.А., 127  
Савельев Е.П., 11  
Саетова Н.С., 84  
Сальникова Ю.Д., 49  
Сапурина И.Ю., 50  
Свиридонова А. С., 16  
Се Д., 54  
Севостьянова А.А., 77  
Седун Л. Г., 93  
Седун Л.Г., 90  
Семенова А., 51  
Семущин В.В., 100  
Сенцова Е.В., 52  
Скундин А.М., 7, 26, 31  
Слесарев Д.С., 106, 108  
Смирнов П. В., 100  
Смирнова Е.А., 56  
Соколов А.В., 96  
Сосновская Н.Г., 79  
Суздальцев А.В., 35, 37,  
112, 114  
Сун Ю., 54  
Сун Я., 54  
Суровикин Ю. В., 9, 33  
Суровикин Ю.В., 25, 44,  
61

## Т

Терешкин В.А., 73  
Тимонов А.М., 56  
Ткаченко К.А., 88  
Толстобров И.В., 84  
Толстопятова Е.Г., 21, 49,  
57  
Третьяченко Е.В., 39

Трофимец Д. А., 95  
Трофимов А.А., 125  
Трофимова Т.С., 125  
Турыгин В.Ю., 81, 96

## У

Улин В.П., 47

## Ф

Фараджева М.П., 59  
Федотов Н.Ю., 83  
Фролов В. В., 118

## Х

Харисова К.А., 116  
Харламова Н.А., 96  
Хасаев Р.А., 98  
Холкина А.С., 110  
Храмцова Л.А., 64  
Хромин Д.А., 33, 61  
Ху Ф., 54

## Ц

Цыдыпылов Д.З., 66

## Ч

Чепурная И.А., 56  
Чернышева Г.Н., 79  
Чеснокова Е.Ю., 29  
Чурилов А.Б., 46

## Ш

Шарлаев А.С., 62  
Шейна Л.В., 64

## Э

Эль-Хатиб К.М., 54

## Ю

Ю Д., 54  
Юсупова А.Р., 32, 68

## Я

Яковлева Н.А., 132



**НЕВА**  
**А К Т И В**

научно-производственное объединение

## Помогаем вам защищать окружающую среду от промышленных загрязнений

### Новейшие технологии и оборудование для гальванических производств

**ООО «НПО «Нева-Актив»** - это инжиниринговая компания, которая уже более 5 лет занимается разработкой технологий и оборудования для гальванических производств и защиты окружающей среды от промышленных загрязнений. Глубокий профессиональный опыт и возможности позволяют осуществить полное решение технологических задач любой степени сложности в области нанесения гальванических покрытий, очистки сточных вод, местной вентиляции и очистки воздуха, автоматизации технологических процессов.

Выполнять работы с учетом индивидуальных потребностей заказчика и соблюдением высоких стандартов качества – важнейший принцип компании. Мы имеем свою производственную базу и конструкторско-технологический отдел, что позволяет нам на 100% гарантировать высокий уровень качества.

В нашей команде работают лучшие специалисты инженерных специальностей, конструктора, технологи, нормировщики, инженеры электрики, электронщики. Благодаря квалифицированному персоналу, мы готовы осуществить полный спектр услуг в рамках технического перевооружения производства: консультации и подготовка технического задания, проектирование, разработка конструкторской и технической документации на установку оборудования, изготовление, упаковка, монтаж, пуско-наладочные работы, обучение персонала, передача документации по обслуживанию оборудования, гарантийное и сервисное обслуживание.

Кроме того, компания располагает специализированным оборудованием для осуществления работ с пластиком с соблюдением норм DVS.

# Проектирование, реконструкция и техническое перевооружение

## Гальванические линии

Выпускаем гальванические линии для нанесения всех типов гальвано-химических покрытий, подготовки поверхности, различных видов механизации и автоматизации под задачи заказчика (ручные, механизированные, автоматизированные, малогабаритные, бессточные)

## Линии подготовки поверхности

Создаем линии для подготовки поверхности перед нанесением гальванического покрытия, которые удаляют любые загрязнения с поверхности металла:

- Твердые частички оставшиеся после изготовления изделий (частички металла, песка, пыли, шлака, графита и пр.)
- Жиры, масла, смазки и др. органические вещества
- Окислы и подобные соединения

## Линии анодирования алюминия

Изготавливаем линии для анодирования с различным типом автоматизации (ручные, механизированные, автоматизированные). Линии комплектуются ваннами в соответствии с технологией обработки деталей, представленной заказчиком или разработанной нами.

## Линии обезжиривания

Изготавливаем линии для обезжиривания, подготовки и межоперационной обработки с различным типом автоматизации. Линии применяются для удаления с поверхности деталей консервационных масел и смазок, шлифовальных, полировочных паст, окалины и ржавчины и других загрязнений перед нанесением покрытия, а также для межоперационного хранения.

## Гальванические ванны

Производим гальванические ванны для техпроцессов золочения, никелирования, обезжиривания, цинкования, анодирования, хромирования, травления, пассивации, и др.

Материал изготовления зависит от набора, концентрации и температуры используемых кислот в процессе. Самыми универсальными являются полипропиленовые ванны в связи со своей доступностью и хорошей химической устойчивостью.

## Линия печатных плат

Изготавливаем ванны для линий печатных плат из химически стойких термопластов и нержавеющей стали с различным типом автоматизации (ручные, механизированные, автоматизированные) в зависимости от требований заказчика.



**НЕВА**  
**АКТИВ**

научно-производственное объединение

ООО «ОМЛИБЕРСАЙНС» - инновационная компания из Санкт-Петербурга, которая является поставщиком **электрохимических приборов и лабораторного оборудования** на территории России и стран СНГ.

Мы представляем продукцию мировых производителей электрохимического оборудования: **Wuhan Corrtest Instruments Corp., Ltd, OrigaLys ElectroChem SAS**, оборудования и материалов для исследования и сборки образцов литий-ионных, никель-кадмиевых и металл-гидридных аккумуляторов, компаний: **GELON Lib Groupe, AME energy Co., Limited, CHANGSHA EASCHEM CO., LTD, Ganzhou Wanfeng Advanced Materials Technology Co., Ltd, NEWARE Technology Ltd** и др. ООО «ОМЛИБЕРСАЙНС» предоставляет свои услуги для университетов, институтов, заводов, частных производств, промышленных, исследовательских и экологических лабораторий.

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Потенциостаты-гальваностаты (модульные / одноканальные / многоканальные)
- Усилители тока и напряжения, ВЭД
- Электрохимические ячейки (спектро, фото, раман, рентген, ЯМР, QCM, коррозионные, травления, термостатируемые)
- Электроды
- Анализаторы жидкости



## АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК



- QCM и eQCM системы
- QCM-кристаллы
- QCM аксессуары (модули)

## ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

- Лабораторное оборудование для исследований и разработок Li-ion аккумуляторных ячеек
- Электродные материалы, корпуса для Li-ion аккумуляторных ячеек
- Электродные материалы для NiCd, NiMH аккумуляторов
- Испытательное оборудование для аккумуляторных ячеек всех типов и батарей
- Топливные ячейки
- Стенды для тестирования топливных элементов



## А ТАКЖЕ

- Вакуумные шкафы
- Вакуумные, трубчатые, атмосферные и муфельные печи
- Планетарные мельницы
- Генераторы водорода, электролизеры



## Оборудование для электрохимических исследований Electrochemical Instruments

Компания Electrochemical Instruments основана в 2004 году и специализируется на производстве и поставке оборудования для электрохимических исследований.

Нашей продукцией являются приборы для электрохимических измерений – потенциостаты-гальваностаты. Среди них есть новая профессиональная серия прецизионных многофункциональных приборов SmartStat, а также более простая классическая линейка Electrochemical Instruments.

Помимо потенциостатов мы также поставляем сопутствующее оборудование и материалы, например, электрохимические ячейки и электроды для них.



- Производимая нами продукция всегда есть в наличии на нашем складе, и может быть поставлена буквально на следующий день;
- Мы открыты для диалога с пользователем – большинство наших разработок и их функционал появляются по просьбам наших пользователей;
- Наш офис и производство находятся в Московской области, благодаря этому мы выполняем обслуживание оборудования также в кратчайшие сроки;
- Наши разработчики являются действующими учеными электрохимиками, поэтому мы можем действительно грамотно проконсультировать и научить неспециалиста;
- Мы следим за мировыми тенденциями науки и внедряем в наши разработки наиболее передовые и востребованные идеи, с обязательным учетом ценовой специфики российского рынка научного оборудования.



нанесение гальванических  
покрытий

Санкт-Петербург  
8 (812) 325-71-27  
kaas.spb.ru  
oookaas@yandex.ru

**золочение**

**серебрение**

**никелирование**

**латунирование**

**меднение**

Компания «КААС» с 2000 года занимается нанесением гальванических покрытий драгоценными и недрагоценными металлами, а также с самого начала своей деятельности осуществляет реставрационные работы на предметах культурного наследия.



Высококвалифицированные сотрудники и индивидуальный подход, позволяют уже много лет поддерживать высокие стандарты выполнения гальванических покрытий любой сложности.





Электрохимия

драгоценных металлов

Санкт-Петербург

8 (812) 677-17-23

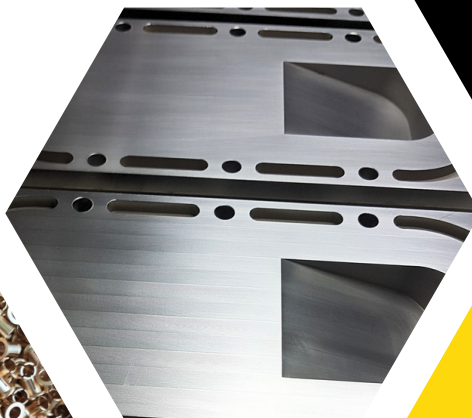
эдм-к1.рф

edm6771723@yandex.ru

**золочение    серебрение    палладирование    родирование**

### Материалы, на которые мы наносим покрытия:

- Любые медные сплавы (медь, латунь, бронза, томпак типа Л63, ЛС59, М1, М0, БрБ2, БрО5Ц5С5, и т. п.), а также мельхиор (сплав меди и никеля), нейзильбер (сплав меди, никеля и цинка), монель (сплав меди до 38% и никеля до 67%), константан
- Медно-молибденовые сплавы (МД40, МД50 и т. п.)
- Сплавы железа, никеля и кобальта - прецизионные сплавы (инвары, ковары, суперинвары типа 36Н, 50Н, 33НК, 29НК, 32НКД и т. п.)
- Стали углеродистые конструкционные (например Ст10, Ст40 и т. д.), а также легированные стали (15Х, 40Х, 20Х13, 12Х18Н10Т и т. п.)
- Никель-хромовые и никелехроможелезные сплавы (Х20Н80, ХН75МБТЮ, Inconel 625 и т. д.)
- Алюминиевые сплавы (Д16, АД0, АМг2, АМг6, В95 и т. п.)
- Магниеые сплавы (МА2, МА8 и т. п.)
- Титановые сплавы (ВТ1-0, ВТ3-1 и т. п.)
- Неметаллические поверхности (ферриты, ситаллы, пластмассы, воски и т.п.)







## Сухие герметичные перчаточные боксы СПЕКС ГБ

- основа любой современной химической, физической лаборатории или производства.

Они собрали в своей конструкции последние достижения фундаментальной науки и инженерной мысли.

В несколько раз дешевле европейских аналогов, они существенно превосходят их по качеству и стоимости обслуживания.

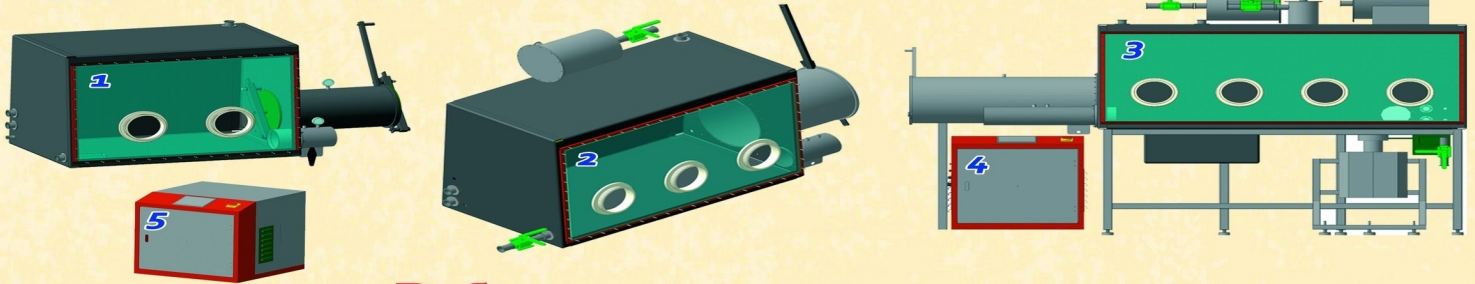
Современная элементная база, сенсорная панель управления системами откачки, автоматический запуск и регенерация позволяют автоматизировать процесс работы с боксом по заданной программе.

Инновационное собственное производство компании позволяет изготавливать их в любых типоразмерах, с различными конфигурациями шлюзов, соединять между собой, интегрировать вакуумные камеры, напылительные установки, пневматические системы, оптическое и электронное оборудование.

### Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

1. Одна сторона (две стороны) 2 перчатки
2. Одна сторона (две стороны) 3 перчатки
3. Одна сторона (две стороны) 4 перчатки
4. Одинарная система газоочистки
5. Двойная система газоочистки

- ~ 1200\*760\*900
- ~ 1500\*760\*900
- ~ 1900\*760\*900
- ~ 600\*800\*850
- ~ 600\*900\*850



### Рабочие характеристики:

Блок питания	- 220 В (АС), 50 Гц
Предельная мощность	- 3000 Вт
Рабочий газ	- N <sub>2</sub> , Ar, He, инертные газы
Управляющий газ	- скатый воздух или инертный газ
Регенерационный газ	- смесь рабочего газа с водородом
Содержание воды и кислорода при стандартных условиях (200С, 1 атм)	- не более 1 ppm
Вакуумирование шлюза	- до 100 Па
Датчик содержания воды	MITCHELL
Датчик содержания кислорода	GNL-B5



### Реализованные проекты



Сборник тезисов докладов  
VI Международной научно-практической конференции «Теория и практика  
современных электрохимических производств»

**Редакционная коллегия:**

д-р хим. наук, профессор В.Н. Нараев  
канд. технических наук, доцент Д.В. Агафонов  
канд. химических наук, доцент Е.С. Печенкина  
А.Р. Кузнецова  
Л.С. Полякова

Тираж 130 экз.  
Формат 210x297



ISBN 978-5-905240-92-8



9 785905 240928