

СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 11, 2021

Специальный выпуск на основе докладов на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 30 ноября–07 декабря 2020 г.). Часть 5

Синтез и свойства ионообменных мембран на основе пористого политетрафторэтилена
и сульфированного полистирола

*К. С. Новикова, Э. Ф. Абдрашитов, Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев,
Е. А. Сангинов, Ю. А. Добровольский* 645

Влияние поверхностного слоя бората лития на электрохимические свойства
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ как материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора

*К. В. Нефедова, В. Д. Журавлев, А. М. Мурзакаев, В. В. Ягодин,
М. В. Кузнецов, Е. Ю. Евщик, В. М. Скачков, О. В. Бушкова* 654

Повышение электрохимической активности границы $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ /пористый слой
 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ при инфильтрационном введении Pr_6O_{11}

Н. В. Лысков, М. З. Галин, К. С. Напольский, И. В. Росляков, Г. Н. Мазо 670

Электрофизические свойства системы ПЭГ 1500–LiTFSI

*М. М. Гафуров, М. А. Ахмедов, С. И. Сулейманов, А. М. Амиров,
К. Ш. Рабаданов, М. Б. Атаев, З. Ю. Кубатаев* 679

Регулярные статьи

Электропроводящие наполнители для эластомеров с магниторезистивным эффектом

А. В. Бахтияров, Г. В. Степанов, Д. А. Семеренко, Д. А. Лобанов 689

Краткие сообщения

Влияние молярности водного электролита на характеристики суперконденсатора
с электродами на основе углеродных материалов

*Л. В. Табулина, В. А. Лабунов, Д. В. Грапов, Ю. М. Кукуть,
К. В. Иванов, А. В. Бильдюкевич, А. А. Шустиков* 703

УДК 544.623,54.126

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА¹

© 2021 г. К. С. Новикова^а, Э. Ф. Абдрашитов^б, Д. А. Крицкая^б*, А. Н. Пономарев^б,
Е. А. Сангинов^а, Ю. А. Добровольский^а

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

^бФилиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Черноголовка, Россия

*e-mail: dianakrit@gmail.com

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.

После доработки 29.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Синтезированы новые ионообменные мембраны на основе коммерческой пористой пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сульфированного полистирола. Для формирования композита “пористый ПТФЭ–полистирол” использован метод термической полимеризации стирола, сорбированного в поры пленки-матрицы из раствора. Использование пористого ПТФЭ в качестве исходной матрицы позволяет эффективно получать композиты, прекурсоры ионообменных мембран. Сульфированием композитов “пористая пленка ПТФЭ–полистирол” сформированы мембраны с обменной емкостью до 2.8 ммоль/г. Исследованы состав и основные физико-химические свойства новых композитных протон-проводящих мембран. Показано, что полученные мембраны обладают хорошими транспортными свойствами. Протонная проводимость насыщенных водой мембран при комнатной температуре достигает 0.13 См/см, гидратное число равно 30. Сравнительные испытания синтезированных мембран и коммерческой мембраны Нафион в прямом метанольном топливном элементе при 60°C показали, что характеристики топливного элемента с мембранами “пористый ПТФЭ–сульфированный полистирол” не уступают характеристикам топливного элемента с мембраной Нафион-115.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, протонная проводимость, нанокompозиты, пористый политетрафторэтилен, сульфированный полистирол

DOI: 10.31857/S042485702110011X

ВВЕДЕНИЕ

Композитные протонпроводящие мембраны на основе коммерческих полимерных пленок с внедренным сульфированным полистиролом (ПС) являются дешевыми альтернативами иономеров типа Нафион [1–3]. Наиболее перспективным в качестве матрицы является использование перфторированных полимеров, в особенности политетрафторэтилена (ПТФЭ), благодаря их высокой химической стойкости и хорошим механическим свойствам. На их основе удается получить мембраны, обладающие не только высокой протонной проводимостью, но и удовлетвори-

тельной химической стабильностью в условиях работы водородно-воздушного топливного элемента (ТЭ) [4, 5]. Ранее нами был разработан метод синтеза полимерных композитов без использования ионизирующего излучения путем термической полимеризации стирола, сорбированного в пленку-матрицу из раствора мономера или его насыщенных паров [3, 6]. Показано, что мембраны, полученные сульфированием этих композитов, обладают отличными транспортными свойствами.

Эффективность процесса полимеризации стирола в пленке-матрице существенным образом зависит от способности пленки сорбировать стирол. Проблему низкой сорбционной емкости, ограничивающей применение разработанного метода в случае использования ПТФЭ, удалось ре-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11.–07.12.2020.

шить, используя одноосную деформацию пленки ПТФЭ в растворе мономера при комнатной температуре для образования в ней пористой структуры, заполняемой этим раствором [7, 8]. Пористая структура при одноосном растяжении полимерных пленок в жидкостях представляет собой множество полимерных нитей-тяжей, соединяющих края разрывов-трещин (крейзов), возникающих на поверхности пленок и прорастающих от одной поверхности к другой при растяжении. Сорбция и последующая полимеризация стирола заполняет трещины-разрывы растянутой пленки ПТФЭ, формируя ПС-фазу в виде множества сквозных каналов, соединяющих поверхности, и обеспечивая в дальнейшем более высокую протонную проводимость мембран по сравнению с композитными мембранами, в которых проводящая фаза распределена равномерно по объему [3]. Однако учитывая экспериментальную сложность модифицирования растянутого ПТФЭ, более перспективным является использование промышленных пленок пористого ПТФЭ, получаемых деформацией полимерных пленок с последующим отжигом.

Промышленные пористые пленки перфторированных полимеров широко используются в качестве матриц, в которые тем или иным способом вводятся и закрепляются ионогенные центры, формируя ион-проводящие мембраны [9–13]. Так, в работе [9] ионообменные мембраны были получены путем термической сополимеризации стирола с дивинилбензолом (ДВБ) в пористой пленке ПТФЭ с последующим сульфированием. В качестве исходной матрицы использовался ПТФЭ пористостью 45% производства Pall Co., USA. Протонная проводимость синтезированных авторами мембран сравнима с проводимостью мембран Нафион. Такие мембраны обладают более низкой проницаемостью метанола, чем Нафион-117, и могут рассматриваться как альтернативные электролиты для метанольных ТЭ.

Целью настоящей работы было исследование возможности формирования эффективных протон-проводящих мембран на основе отечественных промышленных пористых пленок ПТФЭ, используя разработанный ранее метод синтеза полимерного композита, – внедрение полистирола в полимерные пленки путем термической полимеризации сорбированного стирола с последующим его сульфированием и исследование физико-химических свойств получаемых мембран, включая испытания в метанольно-воздушном ТЭ. В задачу работы входило также провести испытание более эффективного способа синтеза полимерного композита, используя упаковку образца в виде “сэндвича” из пленки-матрицы и слоев сорбента, насыщенных реакционным раствором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок-композитов

В качестве полимерной матрицы использовали пористые пленки ПТФЭ (**пор-ПТФЭ**) производства ООО “Формопласт”, Санкт-Петербург. Толщина исходной пленки составляет около 110 мкм. Пористость пленки пор-ПТФЭ (об. %) оценивали, определяя удельный вес пористой пленки и сопоставляя его с удельным весом ПТФЭ. Эффективную пористость ($\text{см}^3/\text{г}$ пленки-матрицы) – свободный объем, доступный для сорбции, рассчитывали по увеличению веса пленки после ее выдерживания в изопропиловом спирте, толуоле или стироле.

Полимерные композиты “пористый ПТФЭ–полистирол” (**пор-ПТФЭ–ПС**) получали, формируя из пленки-матрицы и слоев сорбента образец “сэндвич”, который погружали на 0.5 ч в раствор стирол–дивинилбензол–перекись бензоила (в соотношении – 100 мл/5 мл/1 г) для пропитки-насыщения, после чего сэндвич перенесли в герметичный сосуд, выдерживаемый при 90°C в течение 1.5–2 ч для сополимеризации стирола и дивинилбензола. По окончании полимеризации полученные композиты промывали в толуоле, сушили и определяли увеличение веса образца (привес) $\Delta m_{\text{ПС}}$ в вес. % по отношению к исходному весу пленки-матрицы.

Сульфирование синтезированных композитов

Сульфирование композитов проводили выдерживанием их сначала при 80°C в 0.1 М растворе $\text{H}_2\text{SO}_3\text{Cl}$ в течение 6 ч, а затем, после промывки водой и сушки, в концентрированной серной кислоте при 60°C в течение суток. Для определения обменной емкости (ОЕ, ммоль/г) полученных мембран пор-ПТФЭ–сульфированный полистирол (**пор-ПТФЭ–сПС**) отмытые от кислоты образцы предварительно обрабатывали 0.1 М раствором HCl с последующей промывкой дистиллированной водой. Обменную емкость (ОЕ) мембран определяли потенциометрическим кислотно-основным титрованием в 1 М растворе NaCl .

Изучение состава и морфологии синтезированных композитов

Состав поверхностного слоя композитов пор-ПТФЭ–ПС и мембран пор-ПТФЭ–сПС на их основе анализировали ИК НПВО на приборе Vertex 70V (Bruker Optik GmbH, Германия) с алмазной приставкой фирмы Bruker. Спектры регистрировали в диапазоне 400–4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} , число сканов – 50. Протонную проводимость водонасыщенных мембран измеряли в поперечном направлении методом импедансной спектроскопии на импедансметре Z-3000

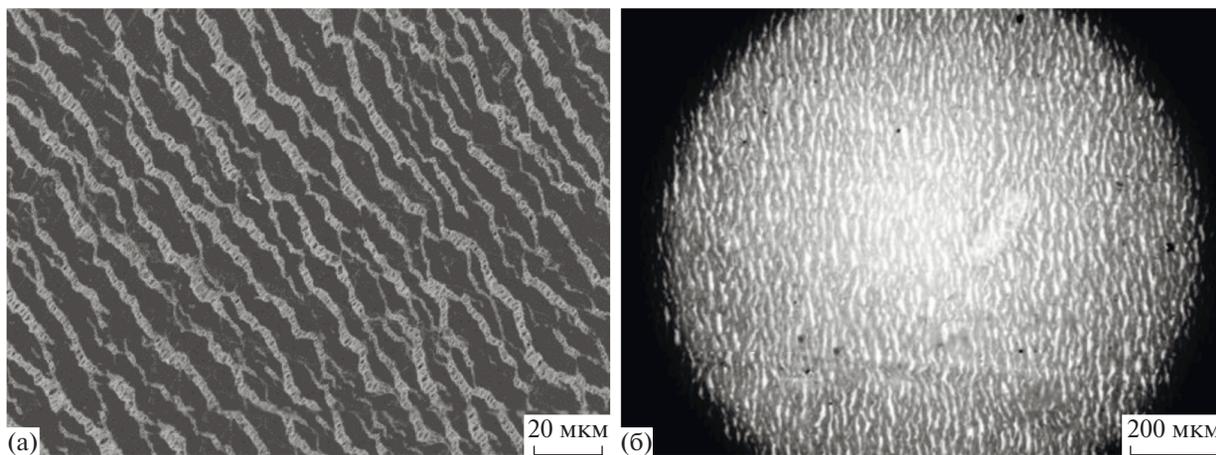


Рис. 1. СЭМ-фотография поверхности пленки пор-ПТФЭ (а) и фотография этой же пленки в проходящем свете оптического микроскопа (б).

(ООО “Элинс”) в диапазоне частот от 10 Гц до 2000 кГц, используя позолоченные электроды с активной площадью 0.2 см². Сопротивления образцов определены из годографов импеданса по высокочастотной отсечке на оси активных сопротивлений.

Влагоемкость синтезированных мембран (Δm_{H_2O} , вес. % по отношению к весу сухой мембраны) определяли как относительное увеличение массы после выдерживания их в воде при комнатной температуре. Перед взвешиванием увлажненной мембраны избыток воды с ее поверхности удаляли фильтровальной бумагой.

Измерения коэффициента проницаемости метанола через синтезированные мембраны проводили на двухкамерной установке, разделенной исследуемой мембраной. Изменение концентрации метанола в камерах регистрировали по интенсивности полосы поглощения при 1015 см⁻¹ (валентные колебания С–О) в ИК-спектре НПВО раствора метанол–вода.

Морфологию и распределение сульфированного ПС по сечению мембран пор-ПТФЭ–сПС исследовали сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) на микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25, снабженном EDX системой для микроанализа. Поперечные срезы мембран и композитов готовили из пленок-образцов, предварительно залитых расплавленным полиэтиленом, используя микротом МС-2.

Сравнительные испытания мембран в прямом метанольном топливном элементе

Сравнительные испытания синтезированных мембран и мембран Нафион в прямом метанольном топливном элементе (ПМТЭ) проводили в ячейке Electrochem с активной площадью 1 см².

Для изготовления анодных и катодных электродов каталитические чернила наносили на газодиффузионную бумагу Freudenberg H23C4 и Freudenberg H23C8. В работе использовался катализатор HiSPEC PtRu/C (50 мас. % Pt, 25 мас. % Ru). Сборку мембранно-электронного блока (МЭБ) для пор-ПТФЭ–сПС проводили без использования горячего прессования. В качестве топлива использовался 1 М раствор метанола, подаваемый мембранным наносом со скоростью 5 мл/мин. Вольт-амперные и мощностные характеристики ПМТЭ измерены с использованием потенциостата PS-45X (“Ellins”, Россия). МЭБ предварительно выдерживали под нагрузкой $E = 0.2$ В при $T = 60^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Вольт-амперные характеристики записывали при скачкообразных изменениях нагрузки с выдержкой в течение 1 мин при каждом значении потенциала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционные свойства и пористость пленки-матрицы пор-ПТФЭ

На рис. 1 представлены СЭМ-микрофотография поверхности пленки пор-ПТФЭ (а), а также фотография этой же пленки в проходящем свете оптического микроскопа (б). Как видно, поверхность пленки пор-ПТФЭ (а) покрыта практически регулярной сетью трещин-разрывов шириной около 2–4 мкм, края которых соединены множеством полимерных нитей-тяжей. Светящиеся штрихи, наблюдаемые на фотографии (б), свидетельствуют о том, что трещины в пленке пор-ПТФЭ формируются в виде сквозных пор. Микрофотография рис. 1а позволяет также оценить долю поверхности пористой пленки, занятой трещинами с нитями-тяжами, соединяющи-

Таблица 1. Сорбция изопропанола и толуола в исходную пористую пленку пор-ПТФЭ и в композиты пор-ПТФЭ–ПС с разным содержанием ПС

Содержание ПС в композите, вес. %	Количество сорбированного изопропанола, вес. %	Количество сорбированного толуола, вес. %
0	31	42
14	1	75
28	1	111
34	1	142
48	1	230
52	2	263

ми включения кристаллической фазы, как $\varepsilon_{\text{пов}} \approx 0.2-0.3$.

Измеренный удельный вес пленки пор-ПТФЭ составил 1.05 г/см^3 . Из сопоставления этого значения с удельным весом монолитной фторопластовой пленки (2.1 г/см^3), пористость исследуемой пленки пор-ПТФЭ составляет 50 об. %. При погружении пленки пор-ПТФЭ в изопропиловый спирт, толуол или стирол пленка становится прозрачной, а объем сорбированных растворителей сравним с объемом пор пленки, что свидетельствует о хорошей смачиваемости и практически полном заполнении пор жидкостью. Эффективное впитывание жидкостей в химически неактивную пористую систему естественно отнести на счет развитой системы капилляров, сформировавшейся при изготовлении пор-ПТФЭ в результате одноосного растяжения ПТФЭ при высокой температуре [14, 15].

Синтез и свойства композитов пор-ПТФЭ–ПС

Используя упаковку матрицы в сэндвич, предварительно пропитанный реакционным раствором, и выдерживая его в герметичном сосуде при 90°C , получены прекурсоры мембран (композиты пор-ПТФЭ–ПС), содержащие до 50 вес. % ПС. Предварительная упаковка образцов и насыщение их раствором мономеров позволили существенно упростить методику синтеза, снизить расход реактивов и общее время процесса в сравнении с методикой, применяемой ранее [3].

Измерение размеров синтезированных композитов после промывки в толуоле и последующей сушки показало, что их площадь составляет около 60–80% площади исходного пористого образца и практически не изменяется при увеличении количества внедренного ПС. При этом толщина образцов заметно увеличивается.

Изменение пористости синтезированных композитов пор-ПТФЭ–ПС по сравнению с исход-

ной пленкой пор-ПТФЭ контролировали по изменению их способности впитывать изопропанол, который практически не сорбируется полистиролом. В табл. 1 представлены результаты измерения сорбции изопропанола и толуола в исходную пористую пленку пор-ПТФЭ и в композиты пор-ПТФЭ–ПС с разным содержанием ПС. Как следует из этих данных, даже при малом содержании ПС в композите ($\Delta m_{\text{ПС}} = 14 \text{ вес. \%}$) количество сорбированного изопропанола не превышает 1–2 вес. %, что может свидетельствовать о практическом отсутствии доступных внутренних пор в композитах пор-ПТФЭ–ПС. В то же время, как следует из данных табл. 1, композиты пор-ПТФЭ–ПС весьма эффективно сорбируют толуол. Среднее отношение веса сорбированного толуола к весу ПС составляет около 4. Это практически в 4–5 раз выше аналогичных значений, полученных нами ранее для композитов на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) и полиолефинов [3, 16]. Наблюдаемое эффективное набухание композитов пор-ПТФЭ–ПС в толуоле следует, очевидно, рассматривать как свидетельство меньшего значения модуля нормальной упругости пористого ПТФЭ и результат того, что накопленный полистирол сосредоточен в трещинах-разрывах, где сдерживание набухания растяжением матрицы заметно ослаблено.

В ИК-спектрах поверхности композитов пор-ПТФЭ–ПС наблюдается поглощение в области 700 см^{-1} , соответствующее характеристическому поглощению ПС. Интенсивность этой полосы несколько увеличивается при накоплении ПС в композите, однако остается достаточно низкой, составляя около 30% от интенсивности поглощения 100%-ного ПС.

На рис. 2 представлены микрофотографии СЭМ поверхности исходной пористой пленки (а) и композита пор-ПТФЭ–ПС с 29 вес. % ПС (б). Как видно, следы трещин отлично просматриваются как на поверхности исходного композита, так и после заполнения их полистиролом. Оценки геометрии показывают, что площади исходного образца и композита, занятых трещинами, составляют около 0.2 от всей поверхности. Аналогичная картина наблюдается и на поверхности срезов (рис. 2в и 2г).

Формирование мембран на основе композитов пор-ПТФЭ–ПС и исследование их свойств

В табл. 2 представлены значения ОЕ сульфированных композитов пор-ПТФЭ–сПС. ОЕ увеличивается с ростом содержания ПС и достигает 2.8 ммоль/г для образца с 95 вес. % ПС. Степень сульфирования ПС не превышает 90% от расчетной.

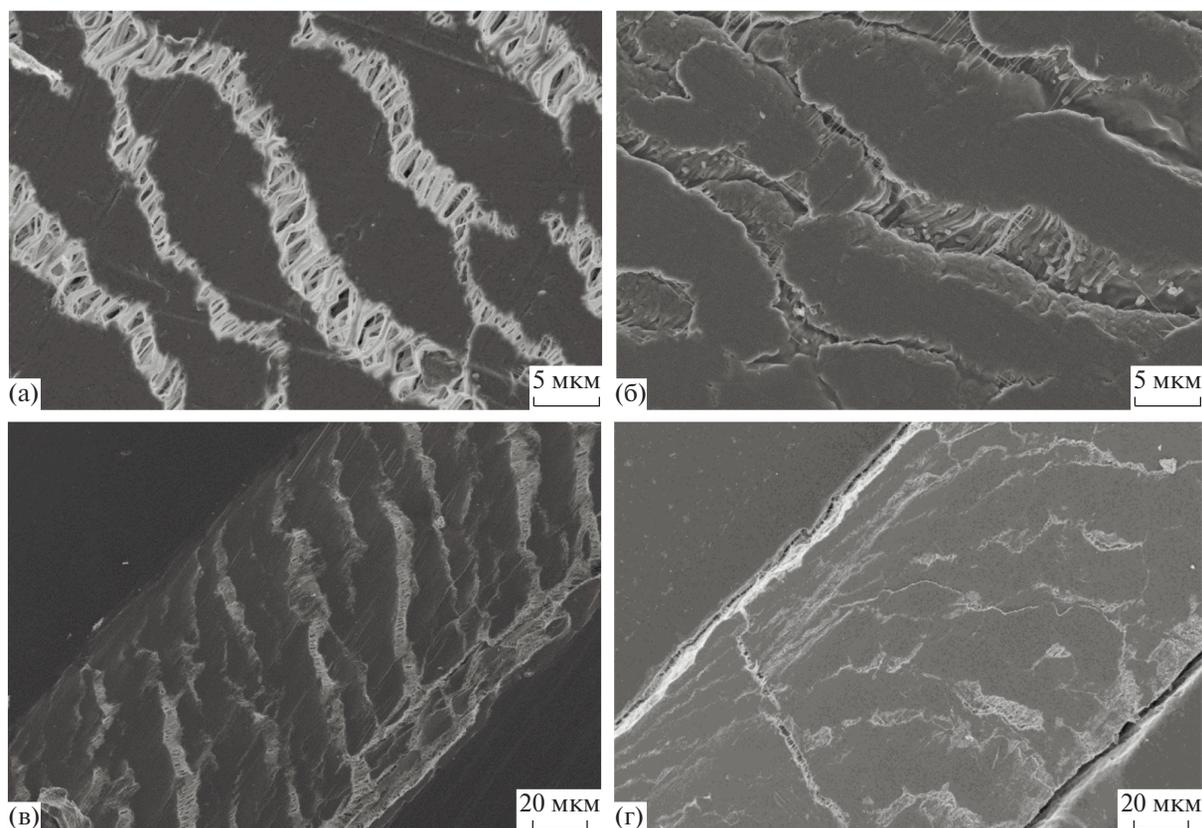


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поверхности (а), (б) и поперечных срезов (в), (г) исходного пористого ПТФЭ (а), (в) и композита пор-ПТФЭ–ПС с 29 вес. % ПС (б), (г).

В ИК-НПВО-спектрах поверхности полученных мембран наблюдаются полосы поглощения при 1035 и 1007 см⁻¹, характерные для сульфированного полистирола и относящиеся к валентному симметричному колебанию S=O группы SO₃⁻ и C–S группы. Интенсивность полос поглощения в этом диапазоне спектра растет с увеличением среднего по мембране значения ОЕ.

Проведен энергодисперсионный микроанализ распределения фтора и серы по толщине скола мембраны пор-ПТФЭ–сПС (ОЕ = 1.2 ммоль/г). Диаметр бомбардирующего электронного пучка составляет 2–4 нм. Результаты измерения нормированы к значениям интенсивности в середине сечения мембраны и приведены на рис. 3. Следует обратить внимание на корреляцию обратных отклонений концентраций этих двух элементов F и S, характеризующих, соответственно, матрицу и внедренный сульфированный полистирол, что можно объяснить гетерогенной картиной скола композита и согласуется с картиной рис. 2.

На рис. 4 количество воды, сорбируемой в мембраны пор-ПТФЭ–сПС при комнатной температуре (Δm_{H_2O} , вес. % по отношению к весу су-

хой мембраны), сопоставлено с соответствующими значениями ОЕ. В этих же координатах приведены литературные данные для мембран на основе сульфированного ПС в пористых пленках ПВДФ [10] и ПТФЭ [9]. Как видно, для всех мем-

Таблица 2. Расчетные (ОЕ_{расч}) и экспериментально измеренные (ОЕ_{эксп}) значения ОЕ мембран пор-ПТФЭ–сПС

№ п/п	Содержание ПС, вес. %	ОЕ _{расч} *, ммоль/г	ОЕ _{эксп} , ммоль/г
1	16	1.2	1.2
2	21	1.5	1.2
3	21	1.5	1.4
4	29	1.8	1.5
5	35	2.1	1.7
6	45	2.4	1.9
7	57	2.7	2.4
8	95	3.5	2.8

* Расчетные значения ОЕ мембран получены исходя из условия внедрения одной сульфогруппы в каждое мономерное звено ПС.

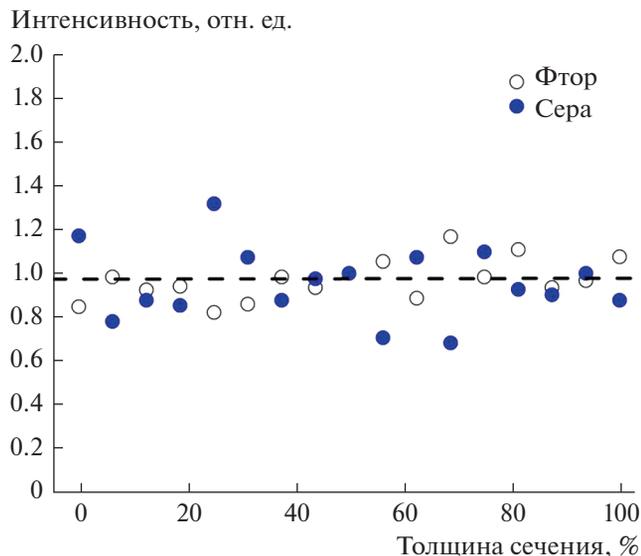


Рис. 3. Распределение фтора и серы по сечению мембраны пор-ПТФЭ–сПС (ОЕ = 1.2 ммоль/г).

бран наблюдаются линейные зависимости $\Delta m_{H_2O} \sim OЕ$. При этом среднее гидратное число (n) для мембран пор-ПТФЭ–сПС, полученных в данной работе, составляет ~ 30 моль воды на 1 моль сульфогрупп, тогда как для подобных мембран на основе пористых пленок ПТФЭ [9] и ПВДФ [10] оно составляет 11 и 16, соответственно. Более высокие значения сорбции воды для мембран пор-ПТФЭ–сПС могут быть обусловлены меньшим модулем нормальной упругости исходной пленки-матрицы.

На рис. 5 значения удельной протонной проводимости σ водонасыщенных мембран пор-ПТФЭ–сПС при комнатной температуре сопоставлены с соответствующими значениями обменной емкости. На этом же рисунке представлены аналогичные литературные данные для мембраны Нафион-117 и мембран на основе пористых пленок ПТФЭ [9] и ПВДФ [10]. В целом, протонная проводимость мембран на основе пористых пленок и сульфированного ПС растет с увеличением обменной емкости. При этом протонные проводимости мембран [9] и [10] при сравнимых значениях ОЕ ниже, чем для синтезированных мембран пор-ПТФЭ–сПС. Можно предположить, что наблюдаемое различие связано с различием способности мембран сорбировать воду, что выражается в величинах гидратного числа n (рис. 4).

Действительно, сечение ионпроводящих каналов мембраны S_{H_2O} , должно увеличиваться с ростом Δm_{H_2O} . Полагая, что объем воды, заполняющей ион-проводящие каналы, v_{H_2O} и количество сорбированной воды Δm_{H_2O} связаны соотношении

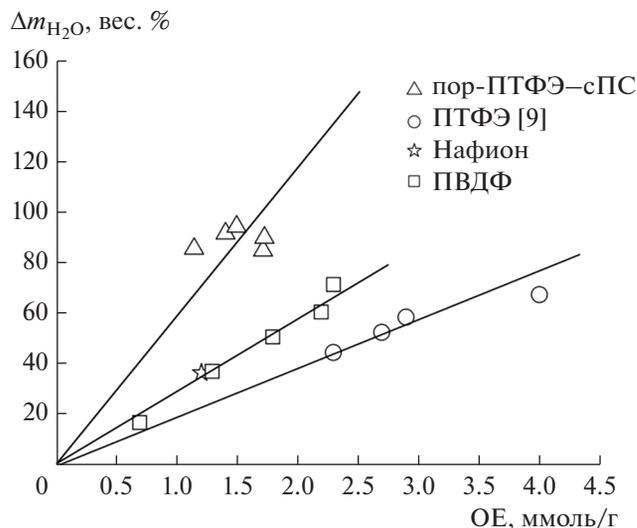


Рис. 4. Сопоставление количества воды, сорбированной в мембраны пор-ПТФЭ–сПС при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$, с соответствующими значениями ОЕ. Для сравнения приведены также литературные данные для мембран на основе пористых пленок ПТФЭ [9] и ПВДФ [10].

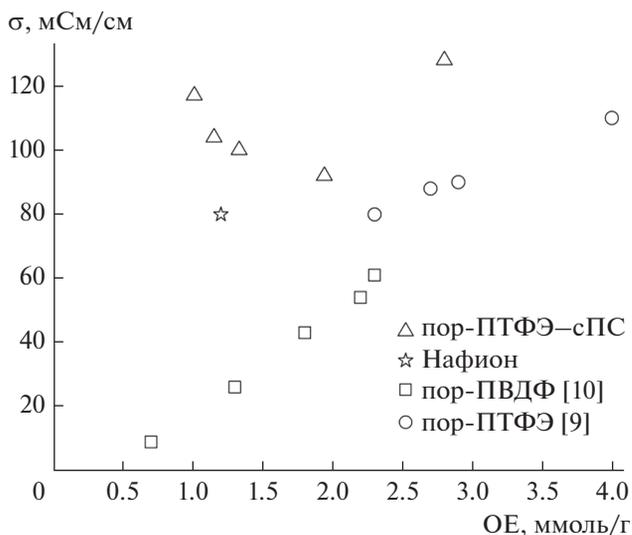


Рис. 5. Сопоставление протонной проводимости мембран пор-ПТФЭ–сПС, а также мембран [9], [10] и Нафион-117, выдержанных в воде при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$, с соответствующими значениями ОЕ.

ем $v_{H_2O} \sim \Delta m_{H_2O}$, относительные изменения S_{H_2O} при изменении значения Δm_{H_2O} в сравниваемых мембранах можно оценить как:

$$S_{H_2O} \sim (v_{H_2O})^{2/3} \quad \text{и} \quad S_{H_2O} \sim (\Delta m_{H_2O})^{2/3}.$$

На рис. 6 значения σ для мембран пор-ПТФЭ–сПС и мембран [9, 10] и Нафион-117 сопоставлены

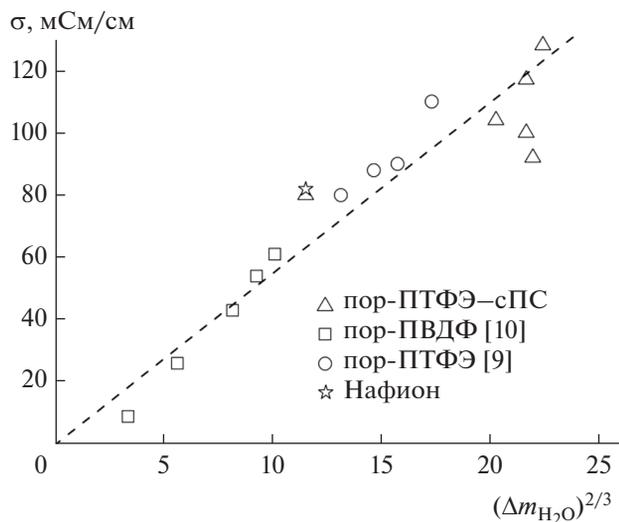


Рис. 6. Сопоставление протонной проводимости мембран пор-ПТФЭ–сПС, а также мембран Нафион-117, [9] и [10] в воде при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ с параметром $(\Delta m_{\text{H}_2\text{O}})^{2/3}$.

с соответствующими им значениями $(\Delta m_{\text{H}_2\text{O}})^{2/3}$. Наблюдение общей практически линейной зависимости $\sigma \sim (\Delta m_{\text{H}_2\text{O}})^{2/3}$ можно принять, как подтверждение предложенной нами модели для объяснения влияния воды на транспортную сеть и протонную проводимость мембран на основе пористых полимерных пленок с введенным в них сульфированным полистиролом ($\text{OE} = 0.7\text{--}4.0$ ммоль/г).

Измерения проницаемости метанола мембран пор-ПТФЭ–сПС проведены в двухкамерной установке при комнатной температуре. В одной камере была вода, в другой – 2 М водный раствор метанола (около 7 вес. % метанола). В этих условиях – практически полного водонасыщения мембран – измеренные значения проницаемости метанола для синтезированных мембран с обменной емкостью от 1 до 1.7 ммоль/г составили около 3×10^{-6} см²/с, что в 2 раза выше, чем для мембран Нафион. В соответствии с предложенной выше моделью наблюдаемые увеличенные значения скорости переноса молекул метанола через водонасыщенные мембраны пор-ПТФЭ–сПС, по-видимому, следует объяснить более высоким в условиях эксперимента насыщением мембран пор-ПТФЭ–сПС водой по сравнению с аналогичным значением для мембраны Нафион (рис. 4).

Испытания синтезированных мембран пор-ПТФЭ–сПС в ПМТЭ

На рис. 7 представлены вольт-амперные и мощностные характеристики, полученные в

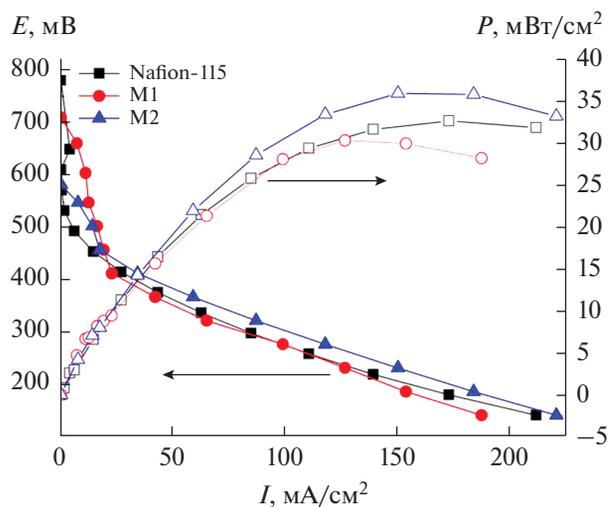


Рис. 7. Вольт-амперные и мощностные характеристики ПМТЭ на мембранах Нафион-115 и пор-ПТФЭ–сПС (M1 и M2) при 60°C . $\text{OE} = 1.1$ (M1) и 1.7 (M2) ммоль/г.

ПМТЭ при исследовании МЭБ на основе синтезированных мембран пор-ПТФЭ–сПС (M1 и M2) и Нафион-115. Загрузка катализатора составляла 1.2 мг/см². Температура метанольной топливной ячейки 60°C . Как следует из данных рис. 7, характеристики ПМТЭ на основе разработанных мембран пор-ПТФЭ–сПС не уступают характеристикам ПМТЭ с мембраной Нафион-115.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем термической полимеризации стирола, сорбированного в поры отечественной пленки пористого ПТФЭ из раствора мономера, с последующим сульфированием внедренного полистирола получены ионообменные мембраны пор-ПТФЭ–сПС. Использование пористого ПТФЭ в качестве матрицы и упаковка образцов в виде сэндвича из пленки-матрицы и слоев сорбента, насыщенных реакционным раствором, позволили существенно упростить процесс синтеза композитов пор-ПТФЭ–ПС и получить ионообменные мембраны пор-ПТФЭ–сПС с однородным распределением ПС по сечению пленки и обменной емкостью до 2.8 ммоль/г.

Синтезированные мембраны показывают высокую степень набухания в воде (30 моль воды/моль сульфогрупп), и высокие значения протонной проводимости (до 130 мСм/см) и проницаемости метанола ($\sim 3 \times 10^{-6}$ см²/с). Предложена модель, объясняющая высокие значения протонной проводимости и проницаемости метанола мембран пор-ПТФЭ–сПС повышенной степени набухания их в воде.

Испытания синтезированных мембран в ПМТЭ при 60°C показали, что характеристики метанольного ТЭ с синтезированными мембранами пор-ПТФЭ–сПС не уступают характеристикам ТЭ с мембраной Нафюн-115.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН и Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30054) и тем Государственных заданий (№ гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5 и АААА-А18-118112290069-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gursel, S.A., Gubler, L., Gupta, B., and Scherer, G.G., In *Fuel Cells I*; Scherer, G.G., Ed., *Advances in Polymer Science* 215, Springer: Berlin, Heidelberg, 2008, p. 157.
- Nasef, M.M., Gursel, S.A., Karabelli, D., and Güven, O., Radiation-grafted materials for energy conversion and energy storage applications, *Progress in Polymer Sci.*, 2016, vol. 63, p. 1.
- Пономарев, А.Н., Абдрашитов, Э.Ф., Крицкая, Д.А., Бокун, В.Ч., Сангинов, Е.А., Добровольский, Ю.А. Синтез и исследование свойств полимерных нанокompозитных ионообменных мембран на основе сульфированного полистирола. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 666. [Ponomarev, A.N., Abdrashitov, E.F., Kritskaya, D.A., Bokun, V.C., Sanginov, E.A., and Dobrovolskii, Y.A., Synthesis of polymer nanocomposite ion-exchange membranes from sulfonated polystyrene and study of their properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 589.]
- Huslage, J., Rager, T., Schnyder, B., and Tsukada, A., Radiation-grafted membrane/electrode assemblies with improved interface, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 48, p. 247.
- Schmidt, T.J., Simbeck, K., and Scherer, G.G., Influence of cross-linking on performance of radiation-grafted and sulfonated FEP 25 membranes in H₂-O₂ PEFC, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 1, p. A93.
- Ponomarev, A.N., Kritskaya, D.A., Abdrashitov, E.F., Bokun, V.C., Sanginov, E.A., Novikova, K.S., Dremova, N.N., and Dobrovolsky, Y.A., A new synthesis approach for proton exchange membranes based on ultra high molecular weight polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2020, vol. 137, p. 49563.
- Абдрашитов, Э.Ф., Крицкая, Д.А., Бокун, В.Ч., Пономарев, А.Н. Изменение структуры пленок политетрафторэтилена в процессе крейзинга в жидких средах как метод эффективной сорбции. *Хим. физика*. 2016. Т. 35. № 9. С. 59. [Abdrashitov, E.F., Kritskaya, D.A., Bokun, V.C., and Ponomarev, A.N., Restructuring of polytetrafluoroethylene films during crazing in liquid media as an effective sorption method, *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2016, vol. 10, no. 5, p. 820.]
- Крицкая Д.А., Абдрашитов Э.Ф., Бокун В.Ч., Пономарев А.Н. Исследование порообразования и проницаемости метанола в растянутых пленках политетрафторэтилена как прекурсора композитных ионообменных мембран. *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 2. С. 107. [Kritskaya, D.A., Abdrashitov, E.F., Bokun, V.C., and Ponomarev, A.N., A study of pore formation and methanol vapor permeability in stretched polytetrafluoroethylene films used as a precursor of composite ion-exchange membranes, *Petroleum Chem.*, 2018, vol. 58, no. 4, p. 309.]
- Shin, J.-P., Chang, B.-J., Kim, J.-H., Lee, S.-B., and Suh, D.H., Sulfonated polystyrene/PTFE composite membranes, *J. Membr. Sci.*, 2005, vol. 251, p. 247.
- Nasef, M., Zubir, N.A., Ismail, A.F., and Khayet, M., Sulfonated radiation grafted polystyrene pore-filled poly(vinylidene fluoride) membranes for direct methanol fuel cells: structure–property correlations, *Desalination*, 2006, vol. 200, p. 642.
- Saleem, J., Gao, P., Barford, J., and McKay, G., Development and characterization of novel composite membranes for fuel cell applications, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 14335.
- Cao, Y.-C., Xu, C., Zou, L., Scott, K., and Liu, J., A polytetrafluoroethylene porous membrane and dimethylhexadecylamine quaternized poly(vinyl benzyl chloride) composite membrane for intermediate temperature fuel cells, *J. Power Sources*, 2015, vol. 294, p. 691.
- Тимофеев, С.В., Боброва, Л.П., Теруков, Е.И., Фатеев, В.Н., Пугачев, А.К. Композиционные ионообменные мембраны на основе пористых пленок политетрафторэтилена и их использование в топливных элементах. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2007. № 2. С. 128. [Timofeev, S.V., Bobrova, L.P., Terukov, E.I., Fateev, V.N., and Pugachev, A.K., Composite ion exchange membranes based on porous films of polytetrafluoroethylene and their use in fuel cells, *Al'ternativ. Energetika i Ekologiya* (in Russian), 2007, no. 2, p. 128.]
- Kitamura, T., Kurumada, K.-I., Tanigaki, M., Ohshima, M., and Kanazawa, S.-I., Formation mechanism of porous structure in polytetrafluoroethylene (PTFE). Porous membrane through mechanical operations, *Polymer Engin. Sci.*, 1999, vol. 39, p. 2256.
- Астахов, Е.Ю., Больбит, Н.М., Клишпонт, Э.Р., Царин, П.Г. Характеристика пористых пленок из

- политетрафторэтилена, полученных на основе суспензий порошков в спирте. *Мембраны*. 2005. №3. С. 34. [Astakhov, E.Yu., Vol'bit, N.M., Klinshpont, E.R., and Tsarin, P.G., Characteristics of porous films from polytetrafluorethylene obtained from suspensions of powders in alcohol, *Membrany* (in Russian), 2005, no. 3, p. 34.]
16. Пономарев, А.Н., Крицкая, Д.А., Абдрашитов, Э.Ф., Бокун, В.Ч., Сангинов, Е.А., Новикова, К.С., Добровольский, Ю.А. Термическая полимеризация стирола, сорбированного в полимерные пленки из газовой фазы, как метод создания прекурсора ионообменных мембран. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 940. [Ponomarev, A.N., Kritskaya, D.A., Abdrashitov, E.F., Bokun, V.C., Sanginov, E.A., Novikova, K.S., and Dobrovol'skii, Y.A., Thermal polymerization of styrene sorbed from the gas phase into polymer films as a method for synthesizing precursors of ion-exchange membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 738.]

УДК 544.653

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ БОРАТА ЛИТИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ КАК МАТЕРИАЛА ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА¹

© 2021 г. К. В. Нефедова^{а, *}, В. Д. Журавлев^а, А. М. Мурзакаев^б, В. В. Ягодин^а,
М. В. Кузнецов^а, Е. Ю. Евщик^с, В. М. Скачков^а, О. В. Бушкова^{а, **}

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^бИнститут электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^сИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: nefedova@ihim.uran.ru

**e-mail: ovbushkova@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 09.04.2021 г.

Принята к публикации 12.04.2021 г.

В работе представлены результаты исследования электрохимического поведения материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора на основе твердого раствора со слоистой структурой $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ с поверхностным защитным слоем из аморфного бората лития. Защитное покрытие было сформировано в результате эвтектического инконгруэнтного плавления при 750°C предварительно синтезированного соединения Li_3BO_3 , механически смешанного с порошком $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Установлено, что стеклообразный борат лития $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$ формирует на поверхности частиц активного материала островковые структуры, предположительно локализованные на электрохимически активных участках. Оптимальное содержание бората лития, позволяющее добиться стабильного циклирования $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в режиме 0.5 С с максимальной разрядной емкостью, составляет 1 мас. %.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, обработка поверхности, $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$, рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, электрохимическое поведение

DOI: 10.31857/S0424857021100108

ВВЕДЕНИЕ

Растущие требования потребителей к литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) выдвигают на первый план необходимость повышения удельной мощности, удельной энергии, устойчивости к циклированию и безопасности [1]. Ключевым компонентом, во многом определяющим поведение аккумулятора в целом, является активный материал положительного электрода [2–4]. Твердые растворы со слоистой структурой на основе никелата лития $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC) и $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) постепенно заменяют дорогой, токсичный и взрывоопасный кобальт лития LiCoO_2 (LCO) в ЛИА высокой емкости. Они же преимущественно используются и в сило-

вых аккумуляторах для электротранспорта [2], хотя значительно уступают феррофосфату лития LiFePO_4 (LFP) и литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4 (LMO) по безопасности, а LFP – по устойчивости к циклированию, особенно при средних и форсированных режимах заряда–разряда. Более широкое использование этих высокоэнергоемких материалов требует кардинального улучшения их характеристик, в первую очередь обеспечения более высокого уровня безопасности, улучшения кинетики электродных процессов и повышения устойчивости к циклированию [1, 2, 5, 6]. Если основной состав используемых в производстве ЛИА материалов семейства NCA соответствует формуле $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, обеспечивающей оптимальные свойства, то в твердых растворах семейства NMC соотношение никеля, марганца и кобальта можно варьировать в широких пределах, существенно влияя на стоимость и

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11.–07.12.2020.

целевые свойства материала [7–9]. Кроме того, для стабилизации NMC с высоким содержанием никеля часто применяют создание структур “ядро–оболочка” (core–shell) или градиентных твердых растворов [7, 9, 10]. Твердые растворы семейства NMC обладают более высокой термической устойчивостью (относительно LiCoO_2 и NCA) и деградируют медленнее NCA [2, 5, 9]. Благодаря этим преимуществам, доля NMC в производстве ЛИА в 2016 г. составила 26%, а в 2025, согласно прогнозу, вырастет до 41% [11, 12].

Первым коммерциализованным материалом семейства NMC стал состав $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC-111). Он до сих пор остается востребованным у производителей аккумуляторов, наряду с $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC-532) [5, 13], хотя наблюдается смещение интереса к более дешевым составам с уменьшенным содержанием кобальта и повышенным содержанием никеля. Преимуществами NMC-111 являются более высокая устойчивость к циклированию и хорошие динамические характеристики в сочетании с наиболее высокой безопасностью [2, 5, 9, 10, 14, 15], что особенно важно для силовых ЛИА. Удельная емкость твердых растворов семейства NMC определяется интервалом потенциалов; для NMC-111 она варьируется от ~150 мА ч/г (2.5–4.3 В [7]) до 200 мА ч/г (2.8–4.6 В) [14], однако повышение емкости при повышении зарядного потенциала сопровождается более быстрой деградацией электрода из-за разрушения кристаллической структуры [9]. За практическое значение для NMC-111 в аккумуляторах массового выпуска обычно принимают 160–170 мА ч/г [5, 10, 13].

Электрохимические свойства активного материала в значительной степени зависят от состояния поверхности его гранул, всегда покрытых поверхностными пленками, ограничивающими миграцию ионов лития и перенос заряда через границу раздела фаз [16]. На поверхности гранул активного материала изначально существует естественный поверхностный слой из примесей и продуктов частичной деградации, сформировавшийся в ходе синтеза и при хранении. При контакте с электролитом протекают спонтанные химические реакции между этим слоем (а также самим активным материалом), с одной стороны, и компонентами электролита – с другой; нерастворимые продукты химического взаимодействия также локализуются на поверхности частиц. Далее в ходе работы аккумулятора происходит частичное разрушение кристаллической структуры активного материала с выделением на поверхности твердофазных продуктов деградации, а также имеет место окислительное разложение электролита на его поверхности, также приводящее к образованию нерастворимых продуктов. Результатом всех этих процессов является формирование

катодного интерфейсного слоя (cathode-electrolyte interface, или CEI) [9, 17]. К настоящему времени установлено, что деградационные явления в катодном полуэлементе вносят основной вклад в ограничение срока службы ЛИА [17].

Модификация поверхности активного материала (наряду с оптимизацией состава электролитного раствора) является эффективным способом значительно улучшить его электрохимическое поведение и термическую стабильность, повысить устойчивость к циклированию и в конечном итоге продлить срок службы ЛИА [4, 7, 8, 18]. Поэтому поиск подходящих материалов для защиты поверхности и разработка наиболее эффективных технологий их нанесения вызывают большой интерес. Многочисленные исследования подтверждают, что модификация поверхности позволяет избежать побочных реакций между активным материалом и электролитом за счет полного устранения или сведения к минимуму площади их непосредственного контакта [7]. К числу наиболее популярных методов защиты поверхности относится нанесение тонкого слоя простых оксидов (Al_2O_3 , V_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и т.п.) [4, 13, 18]. Этот прием оказался очень эффективным в случае LCO: механически и химически стабильный материал защитного покрытия позволил сгладить структурные изменения и минимизировать побочные реакции с электролитным раствором даже при увеличении зарядного потенциала [13]. Тот же подход разрабатывается и для NMC и NCA, однако пока ни один производитель не принял эту стратегию [5].

Многие исследователи пытались покрыть частицы NMC-111 простыми оксидами и получили обнадеживающие результаты [4, 13, 18–30]. Однако такие материалы покрытия часто являются плохими электронными и ионными проводниками и препятствуют проникновению Li^+ в зону электрохимической реакции, что приводит к повышенной поляризации и снижению извлекаемой емкости активного материала. В последнее время интерес исследователей смещается к использованию соединений, обладающих литий-ионной или электронной проводимостью. Для NMC-111 в качестве защитных покрытий были апробированы твердые литий-проводящие электролиты Li_3VO_4 [31], Li_2ZrO_3 [32], LiF [33]; эти химически устойчивые соединения могут не только защитить активный материал от электролитного раствора, но и обеспечить пути для транспортировки ионов Li^+ . Электропроводящее покрытие, значительно повысившее устойчивость материала при форсированных режимах заряда и разряда, было получено путем смешивания порошка NMC-111 с сахарозой или крахмалом с последующим отжигом выше 700°C [34].

Среди твердых литий-проводящих электролитов, пригодных для создания защитного слоя, особое внимание привлекают литий-боратные стекла $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ (LBO). Эти материалы являются хорошими литий-ионными проводниками, а их расплавы обладают сравнительно невысокой вязкостью и хорошо смачивают порошки активных материалов, равномерно распределяясь по их поверхности [35–37]. Их электрохимическая устойчивость позволяет использовать такие покрытия для 4В материалов положительного электрода [38]. Температура термообработки литий-боратного покрытия сравнительно невысока и обычно составляет около 500°C [39]. Покрытия из LBO показали свою эффективность для LiMn_2O_4 [40–42], $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [43], $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [44], $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ [45] и др. Некоторые авторы [39, 46, 47] использовали LBO состава $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ для модификации поверхности NMC-111 и показали, что такая защита обеспечивает значительное повышение разрядной емкости и кулоновской эффективности не только при комнатной, но и при отрицательных температурах, а также улучшает электродную кинетику, минимизирует побочные химические взаимодействия в ячейке и эрозию под влиянием HF. Значительное улучшение электрохимического поведения NMC-111 достигалось при введении 3 мас. % $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ [39, 46, 47]. Однако поскольку в цитированных работах авторы выбрали растворный способ нанесения покрытия с последующим отжигом при 500°C , тогда как температура плавления соединения $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ составляет $917 \pm 2^\circ\text{C}$ [48], то состав $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (отношение $\text{Li} : \text{V} = 1 : 2$) является скорее номинальным; в реальности защитное покрытие, по-видимому, представляло собой смесь фаз.

Нужно отметить, что состав боратов лития может варьироваться в широких пределах. Так, для защиты $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ в работе [45] был взят более богатый литием состав LiBO_2 с отношением $\text{Li} : \text{B} = 1 : 1$, а для LiMn_2O_4 авторы [40] остановили свой выбор на еще более насыщенном литием борате Li_3VO_3 ($\text{Li} : \text{B} = 3 : 1$). На наш взгляд, именно этот состав является наиболее перспективным материалом для создания эффективного защитного покрытия на поверхности гранул NMC-111. Борат лития Li_3VO_3 – это один из немногих материалов, чья молярная масса (79.694) меньше, чем у NMC-111 (96.459), а удельное содержание лития в 3.7 раза выше, чем в NMC. Низкая температура плавления кристаллического Li_3VO_3 (662°C , по данным [49], или 715°C , по данным [48]) способна обеспечить растекание расплава микроэвтектики по поверхности активного материала, способствуя формированию защитного слоя. Известно, что кристаллический Li_3VO_3 является литий-ионным проводником с энергией активации

170 кДж/моль [50]. Хотя литий-ионная проводимость в области низких температур выше у другого бората лития – $\gamma\text{-LiBO}_2$ [51], однако это соединение имеет существенно более высокую температуру плавления (849°C [48]); это заставляет остановить свой выбор на Li_3VO_3 .

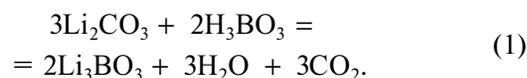
В настоящей статье методом синтеза в реакциях горения получен активный материал положительного электрода NMC-111 и исследовано состояние нанесенного на его поверхность защитного слоя, образованного расплавом заранее синтезированного стехиометрического соединения Li_3VO_3 . Изучено электрохимическое поведение полученного материала в макетах катодного полуэлемента ЛИА при комнатной температуре при варьировании содержания LBO (1 и 3 мас. %) и дана оценка эффективности выбранного метода защиты поверхности NMC-111.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Порошок твердого раствора $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (далее обозначенный как NMC) был получен методом синтеза в реакциях горения по методике, описанной в [52]. Исходными веществами служили водные нитраты никеля и кобальта $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0%) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0%) (“Уральский завод химических реактивов”, Россия), марганец углекислый основной водный $\text{MnCO}_3 \cdot m\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (“Baltic Co.”, Россия) с предварительно установленным содержанием марганца и литий углекислый Li_2CO_3 (99.5%, ООО “НПФ Невский химик”, Россия). В качестве топлива использовали водную лимонную кислоту $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.8%, “Citobel”, Россия) и аминокислотную кислоту (глицин) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)\text{COOH}$ (98.5%, “Kamhimkom”, Россия). Для приготовления растворов реагентов использовали бидистиллированную воду. Синтез вели в расчете на получение 100 г материала.

Борат лития Li_3VO_3 синтезировали твердофазным методом из борной кислоты H_3BO_3 (99.5%, “УНИХИМ”, Россия) и лития углекислого Li_2CO_3 (99.5%, ООО “НПФ Невский химик”, Россия) по уравнению:



Реакционную смесь загружали в контейнер из оргстекла и проводили помол с помощью мельницы со смещенным центром тяжести (“пьяная бочка”) в течение 1 ч. Затем смесь отжидали в корундовых тиглях при 600°C в течение 5 ч, после чего помол (1 ч) повторяли и проводили повторный отжиг при 600°C в течение 20 ч. Синтезированный продукт охлаждали с печью до комнатной

температуры, после чего подвергали помолу в течение 2 ч. В результате был получен тонкодисперсный порошок белого цвета с удельной поверхностью $1.67 \text{ м}^2/\text{г}$. Рентгенофазовый анализ подтвердил его однофазность и принадлежность к моноклинной сингонии с параметрами, соответствующими CARD ASTM 18-718.

Для получения композита с содержанием LBO 3 мас. % 1 г LBO смешивали в мельнице с 32 г NMC в течение 2 ч (далее этот состав обозначен как NMC/LBO (3%)). Композит с содержанием LBO 1 мас. % (или NMC/LBO (1%)) готовили путем разбавления полученной смеси, для чего смешивали 10 г порошка NMC/LBO (3%) с 20 г NMC в течение 2 ч с помощью мельницы. Термообработку смесей проводили при 750°C в течение 5 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. После отжига образцы подвергали помолу в шаровой мельнице в течение 1 ч; затем термообработку повторяли в том же режиме для лучшего растекания микроэвтектики, обогащенной боратом лития, по кристаллитам NMC.

Методы

Фазовый состав полученных продуктов определяли при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра “ShimadzuXRD7000” (Shimadzu, Япония) (CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$, шаг 0.03°). Для идентификации фаз использовали базу порошковых стандартов PDF2 (ICDD, США, Release 2016). Параметры кристаллической структуры продуктов определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof [53]. Удельную поверхность продуктов определяли методом BET по десорбции азота при нагревании с использованием установки “TriStar 3000 V 6.03A” (Micromeritics, США). Пикнометрическую плотность продуктов определяли с помощью гелиевого пикнометра “Micromeritics Accu Pyc II 1340” (Micromeritics, США) с использованием измерительной камеры объемом 1 см^3 . Термический анализ образцов выполняли с помощью термоанализатора STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) в интервале температур $30\text{--}800^\circ\text{C}$ на воздухе в режиме нагрева со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Морфологию и микроструктуру полученных порошков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа “JEOL JSM 6390 LA” (JEOL Ltd., Япония) с увеличением от 500 до 10000, а также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием прибора “JEM-2100” (JEOL Ltd., Япония) с катодом LaB6 при ускоряющем напряжении 200 кВ

(разрешение по точкам 0.19 нм, по линиям – 0.14 нм). Обработку и анализ снимков ПЭМ производили с помощью программы Gatan Digital Micrograph версии 3.9.3 (Gatan, США).

Съемка рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) выполнена на электронном спектрометре VG ESCALAB МК II (VG Scientific, Великобритания) с прецизионным манипулятором. Последний позволял позиционировать образцы под рентгеновским пучком и анализатором вылетающих фотоэлектронов, а также поворачивать образец относительно рентгеновского источника и анализатора. Угол θ между поверхностью образца и осью анализатора варьировали (90° и 20°). Для возбуждения фотоэмиссии электронов с остовных (внутренних) и валентных состояний использовалось немонохроматическое MgK_α -излучение ($E_{hv} = 1253.6 \text{ эВ}$). РФЭС-анализ включал в себя запись обзорных спектров поверхности порошков и спектров внутренних электронных уровней основных элементов. Анализируемая площадь на поверхности образцов составляла $\sim 4 \text{ мм}^2$. Глубина РФЭС-анализа не превышала 3–5 нм при $\theta = 90^\circ$ и 1–2 нм при $\theta = 20^\circ$. Погрешность в определении энергии связи электронных уровней составляла 0.1 эВ. Вакуум в камере анализатора во время измерений поддерживался на уровне $1 \times 10^{-8} \text{ Па}$.

Электрохимические измерения

Для получения электродной дисперсии исследуемые порошки NMC, NMC/LBO (1%) и NMC/LBO (3%) смешивали с ацетиленовой сажой “Timcal” (MTI Corporation, США) и 10%-ным раствором поливинилиденфторида (GELON, КНР) в N-метил-2-пирролидоне (NMP) (Sigma-Aldrich, США); соотношение активного вещества, сажи и полимерного связующего составляло 80 : 10 : 10. Готовую электродную дисперсию наносили на токовый коллектор – алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм. Далее электроды подвергали горячей прокатке, а затем сушили в вакууме при 120°C в течение 12 ч для полного удаления остаточного растворителя (NMP) и следов воды. Площадь готового рабочего электрода составляла 2.25 см^2 при загрузке активного вещества 3–6 мг/см².

Исследование электрохимического поведения NMC и композитов NMC/LBO (1%) и NMC/LBO (3%) проводили в герметичных двухэлектродных ячейках $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{NMC}$ в корпусе из ламинированной алюминиевой фольги, собранных в боксе MBraun UNILAB с контролируемой аргонновой атмосферой (содержание воды и кислорода не превышало 1 ppm). Противоеlectродом и одновременно электродом сравнения служила литиевая фольга (99.9%, Alfa Aesar), накатанная на токовый коллектор из медной фольги. В качестве

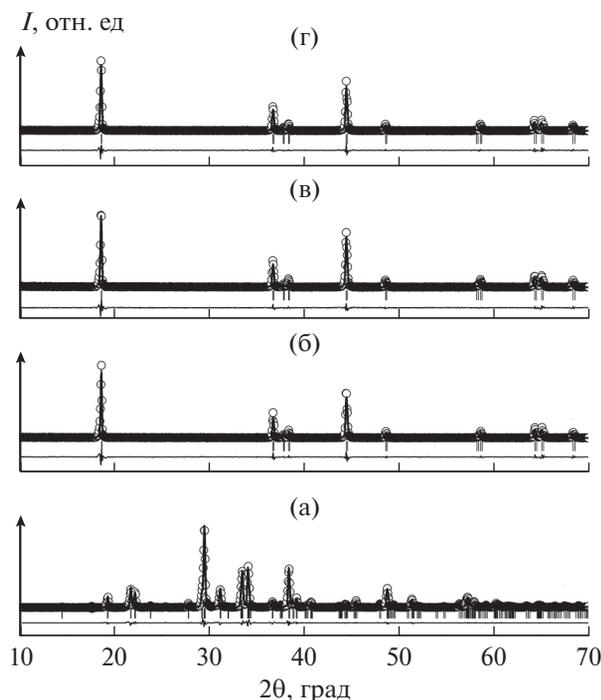


Рис. 1. Рентгенограммы образцов Li_3BO_3 (а), NMC (б), NMC/LBO (1%) (в) и NMC/LBO (3%) (г), обработанные по методу Ритвельда. Точки – полученные экспериментальные значения интенсивности, черная линия – рассчитанная модель кристаллической структуры, внизу разностная кривая между экспериментом и моделью.

электролита использовали 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната (ЕС) и этилметилкарбоната (ЕМС) (1 : 1, об.) (Sigma-Aldrich, США) с сепаратором Celgard 2300. Остаточное содержание воды в электролите не превышало 30 ppm.

Гальваностатическое циклирование и циклическая вольтамперометрия выполнены при комнатной температуре с помощью многоканального потенциостата Р-20Х80 (Elins, Россия). Интервал гальваностатического циклирования составлял 2.7–4.2 В (отн. Li^0/Li^+); нормированный ток заряда и разряда варьировали от 0.1 до 0.5 С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и морфология исследуемых материалов

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), полученный твердофазным синтезом LBO, предназначенный для нанесения защитного покрытия на поверхность NMC, представлял собой однофазный продукт заданного состава (рис. 1а).

В результате синтеза в реакциях горения был получен однофазный твердый раствор NMC (рис. 1б) с параметрами кристаллической ячейки, близкими к литературным данным [28] (табл. 1). Величины коэффициентов $R_{003/104}$ и $R_{(1102) + I(006)}/I_{(101)}$ (табл. 1), рассчитанных как соотношение интенсивностей соответствующих рефлексов [30], подтверждают совершенство гексагональной структуры и минимальную степень миграции лития в позиции никеля, соответственно.

Для определения оптимального температурного режима нанесения покрытия LBO на поверхность гранул NMC предварительно был выполнен термический анализ модельной смеси состава NMC–LBO (10 мас. %) до и после отжига при 800°C (5 ч) с последующей закалкой. Термограммы образцов приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, на кривой ТГ исходной смеси фиксируется убыль массы вследствие удаления газообразного продукта реакции (CO_2). Кривые ДСК для обоих образцов содержат один эндотермический пик с температурой начала эффекта 695°C , отвечающей плавлению эвтектики в системе NMC–LBO. Это несколько ниже температуры плавления наиболее легкоплавкого из двух соединений – LBO (согласно [48], индивидуальная фаза Li_3BO_3 инконгруэнтно плавится при 715°C). Полученные результаты позволяют выбрать температуру 750°C как оптимальную для термообработки при нанесении защитного покрытия LBO, поскольку в этих условиях будет достигнуто полное плавление фазы LBO с вероятным растеканием плавня по поверхности частиц NMC.

Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов

Образец	Параметры решетки				Удельная поверхность (по методу БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$	Пикнометрическая плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
	a , Å	c , Å	$R_{003/104}$	$R_{(I_{(102)} + I_{(006)})/I_{(101)}}$		
NMC	2.858 ± 0.001	14.233 ± 0.001	1.4	0.49	2.69 ± 0.12	4.650 ± 0.004
NMC/LBO (1%)	2.858 ± 0.001	14.234 ± 0.001	1.3	0.47	2.87 ± 0.24	4.620 ± 0.007
NMC/LBO (3%)	2.857 ± 0.001	14.224 ± 0.001	1.6	0.46	1.58 ± 0.04	4.473 ± 0.003
NMC [28]	2.856	14.229	2.0	–	–	–

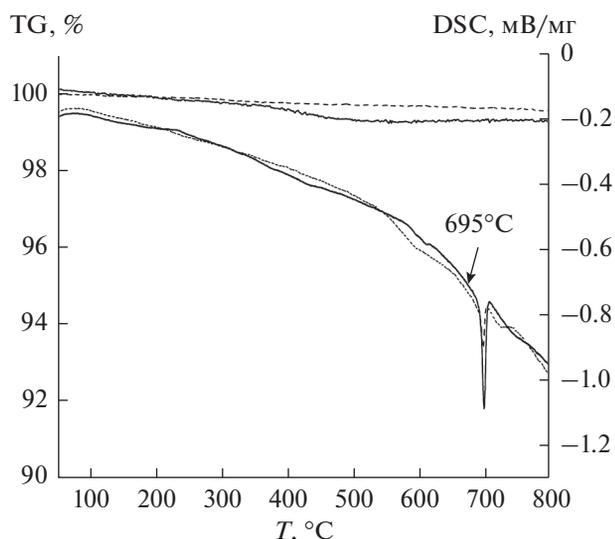


Рис. 2. Термограммы модельной смеси NMC–LBO (10 мас. %) до и после отжига при 800°C (5 ч).

Дифрактограммы композитов NMC/LBO (1%) и NMC/LBO (3%), полученных в результате отжига соответствующих реакционных смесей при 750°C, приведены на рис. 1в, 1г, а их характеристики суммированы в табл. 1. Как следует из полученных данных, добавление 1 мас. % LBO не фиксируется на дифрактограмме продукта и практически не сказывается на структурных параметрах NMC; увеличение массы боратного покрытия до 3 мас. % сопровождается незначительным изменением постоянной с кристаллической решетки твердого раствора.

Синтезированный в реакциях горения NMC представлял собой тонкодисперсный порошок, состоящий из субмикронных частиц, собранных в агрегаты (рис. 3а). Нанесение защитного покрытия и дополнительный помол приводят к повышению дискретности частиц в образце NMC/LBO (1%) (рис. 3б), в результате чего его удельная поверхность несколько возрастает (табл. 1). Образец NMC/LBO (3%) содержит несколько более крупные агрегаты частиц (рис. 3в); можно предположить, что из-за большего количества расплава-

связки они меньше разрушаются в одинаковых условиях помола после отжига. В итоге удельная поверхность композита NMC/LBO (3%) значительно меньше, чем у двух других образцов (табл. 1). Величины пикнометрической плотности, приведенные в табл. 1, отражают увеличение содержания более легкого LBO в составе композитного материала. При этом снова при добавлении 1% LBO пикнометрическая плотность уменьшается лишь незначительно, тогда как 3% LBO оказывают на нее намного более сильный эффект (табл. 1).

Зная плотность LBO (2.15 г/см³) и удельную поверхность порошка NMC (≈ 4.6 м²/г), можно рассчитать ожидаемую толщину защитного покрытия. Для композита NMC/LBO (1%) она составляет 1.7 нм, а для NMC/LBO (3%) – 5.2 нм.

Исследование поверхностных слоев

Результаты исследования поверхностных защитных слоев методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в темном поле приведены на рис. 4. На изображении с атомным разрешением непокрытой боратом лития частицы NMC (рис. 4а) видны явные признаки ее кристаллической природы. Быстрое фурье-преобразование (БФП) (врезка на рис. 4а) подтверждает кристаллическую природу частицы. Детали картины размыты из-за “шумов”, вызванных фоновым сигналом аморфной углеродной пленки (подложки, на которой лежит исследуемая частица), и инструментальных шумов. После наложения маски, фильтрации шумов всей картины и обратного преобразования Фурье на полученном изображении видна атомная структура частицы (рис. 4б).

Аналогичным образом были обработаны и проанализированы ПЭМ-изображения для частиц с нанесенным покрытием из LBO в количестве 1 и 3 мас. % (рис. 4в–4е). Как видно из рисунков, более тонкое покрытие получено для композита NMC/LBO (1%) – его толщину можно оценить в 8–10 нм. Это примерно в пять раз выше расчетной величины, приведенной выше. Для композита NMC/LBO (3%) также нет согласия между экспериментально оцененной и расчетной

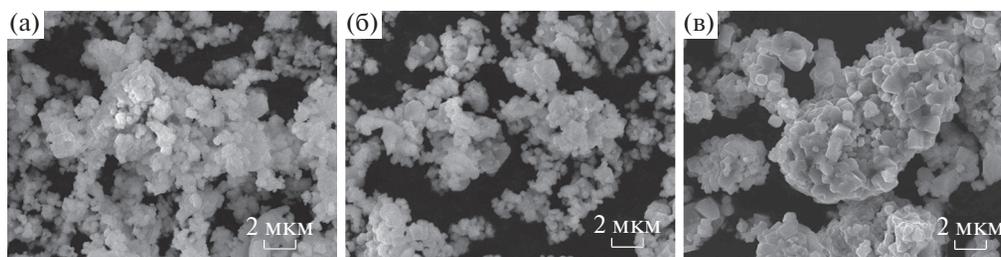


Рис. 3. Электронные микрофотографии порошков NMC (а) и композитов NMC/LBO (1%) (б) и NMC/LBO (3%) (в).

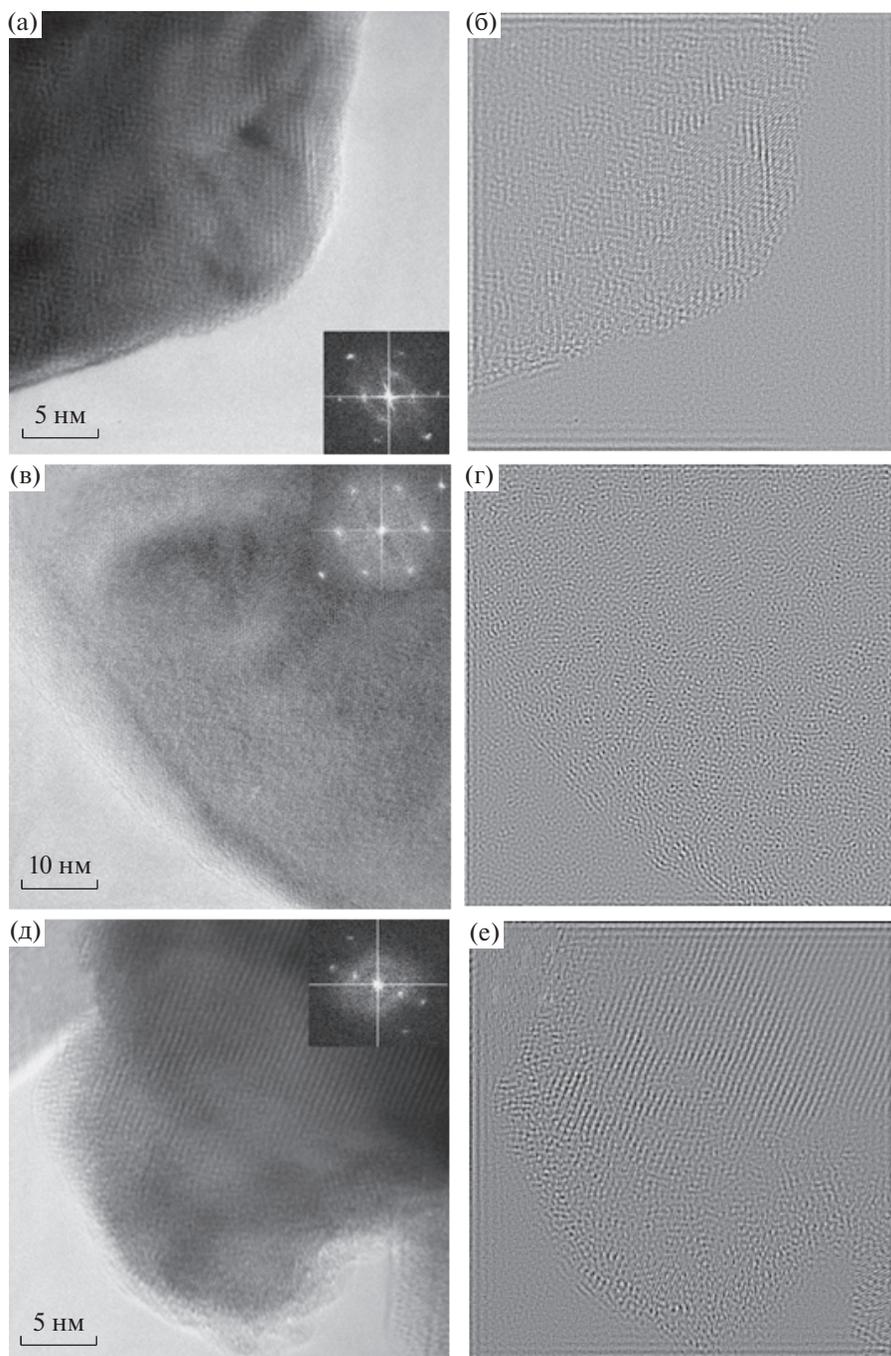


Рис. 4. Электронные микрофотографии порошков: (а) NMC (врезка – БФП), (б) изображение NMC, отфильтрованное от шумов, (в) NMC/LBO (1%) (врезка – БФП), (г) изображение NMC/LBO (1%), отфильтрованное от шумов, (д) NMC/LBO (3%) (врезка – БФП), (е) изображение NMC/LBO (3%), отфильтрованное от шумов.

величинами: толщина покрытия на рис. 4д, 4е явно больше 10 нм, тогда как расчетная величина составляет ≈ 5 нм (см. выше). При этом слой LBO в композите NMC/LBO (3%) очень неравномерен по толщине (рис. 4д, 4е). Суммируя полученные результаты, можно предположить островковый характер распределения слоя LBO по поверхности частиц NMC. При этом в обоих образцах

композитов поверхностный слой LBO, как и ожидалось, имеет аморфную структуру (результат инконгруэнтного плавления соединения Li_3BO_3 [48] с образованием, вероятно, литий-боратного стекла $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$).

Одна из главных проблем при нанесении защитного покрытия на поверхность активного материала положительного электрода – это получе-

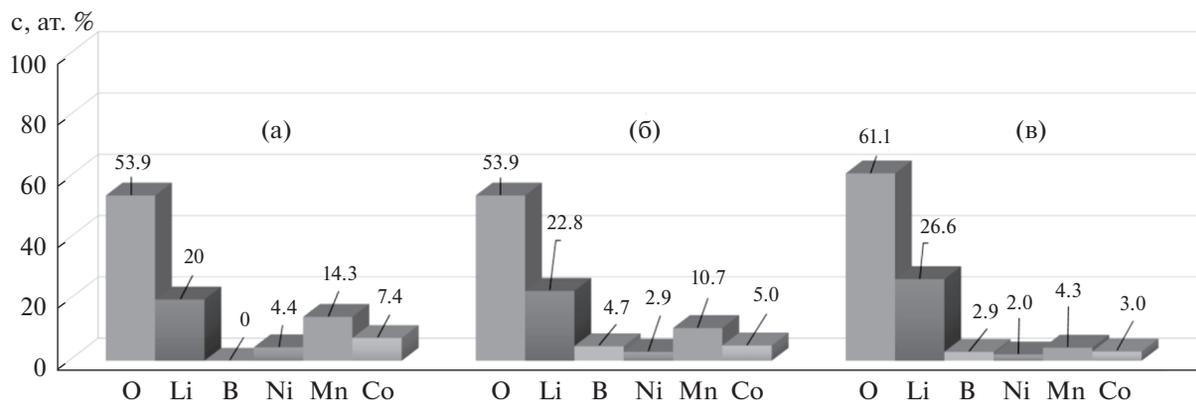


Рис. 5. РФЭС-оценка состава поверхности порошка NMC до и после нанесения слоя LBO: NMC (а), NMC/LBO (1%) (б) и NMC/LBO (3%) (в).

ние сплошного и равномерного по толщине слоя. Поэтому в выполненный нами далее анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) входили не только определение концентраций элементов (в ат. %) на поверхности порошков NMC и композитов NMC/LBO, но и оценка сплошности защитного покрытия из литий-боратного стекла. Поскольку глубина РФЭС-анализа не превышает 3–5 нм, то при толщине слоя 8–10 нм и более (см. выше) сигнал от ядра частиц, состоящих из фазы NMC, не должен достигать поверхности при условии, что слой LBO сплошной. В таком случае линии никеля, марганца и кобальта должны отсутствовать в фотоэлектронных спектрах композитных образцов NMC/LBO. Однако оказалось, что все данные элементы регистрируются методом РФЭС в спектрах всех трех исследуемых образцов — как индивидуального NMC, так и композитов NMC/LBO (1%) и NMC/LBO (3%). Это дает основания заключить, что поверхность гранул NMC лишь частично покрыта защитным слоем литий-боратного стекла даже при его содержании в количестве 3 мас. %.

На рис. 5 приведены гистограммы содержания химических элементов в поверхностных слоях исследуемых образцов (углерод, всегда обнаруживаемый на поверхности исследуемых образцов, в расчетах не учитывали). Для индивидуального NMC-111, в соответствии с его химической формулой, содержание элементов отвечает следующим значениям: O — 50 ат. %, Li — 25 ат. %, Ni, Mn, Co — по 8.33 ат. %. Однако из представленных на рис. 5а данных следует, что в случае индивидуального NMC анализ методом РФЭС дает результаты, отличные от формульного состава: содержание кислорода в поверхностных слоях на ≈ 4 ат. % выше, а лития — на ≈ 5 ат. % ниже стехиометрического. Кроме того, концентрации переходных металлов, которые должны быть одинаковыми, различаются между собой и отклоняют-

ся от расчетных значений. Если для кобальта это отклонение невелико (7.4 вместо 8.3 ат. %), то содержание никеля в 1.9 раза меньше, а марганца — в 1.7 раза выше номинального значения. При этом суммарное содержание атомов 3d-металлов составляет 26.1 ат. %, что несколько выше теоретического значения 25 ат. %. Полученные результаты позволяют сделать несколько важных выводов о состоянии поверхности порошка NMC до нанесения защитного слоя: 1) поверхностный слой несколько обеднен литием (по-видимому, вследствие высокой летучести этого элемента в условиях отжига); 2) частицы индивидуального NMC-111 с обогащенной марганцем и обедненной никелем поверхностью в действительности представляют собой либо структуры типа ядро/оболочка, либо градиентные твердые растворы. Последнее заключение представляет большой практический интерес и заслуживает более детального исследования, выходящего за рамки данной работы.

Согласно полученным данным, после нанесения 1 и 3 мас. % LBO (рис. 5б, 5в) поверхностная концентрация бора составляет 4.7 и 2.9 ат. %, а концентрация лития приближается к номинальным значениям и равна 22.8 и 26.6 ат. %, соответственно. При этом по мере увеличения содержания LBO (и утолщения его слоя) доля d-катионов на гистограмме закономерно снижается (рис. 5б, 5в).

Если изменение содержания кислорода в поверхностных слоях NMC в результате нанесения LBO вполне логично, то антибатная зависимость концентрации бора от содержания LBO требует объяснения. Возможной причиной отклонений может быть карбонизация поверхности материала при синтезе, хранении и/или в процессе анализа [7, 18]. Для ответа на этот вопрос были исследованы РФЭС-спектры внутренних уровней C1s, O1s и B1s для всех исследуемых образцов. Результаты приведены на рис. 6.

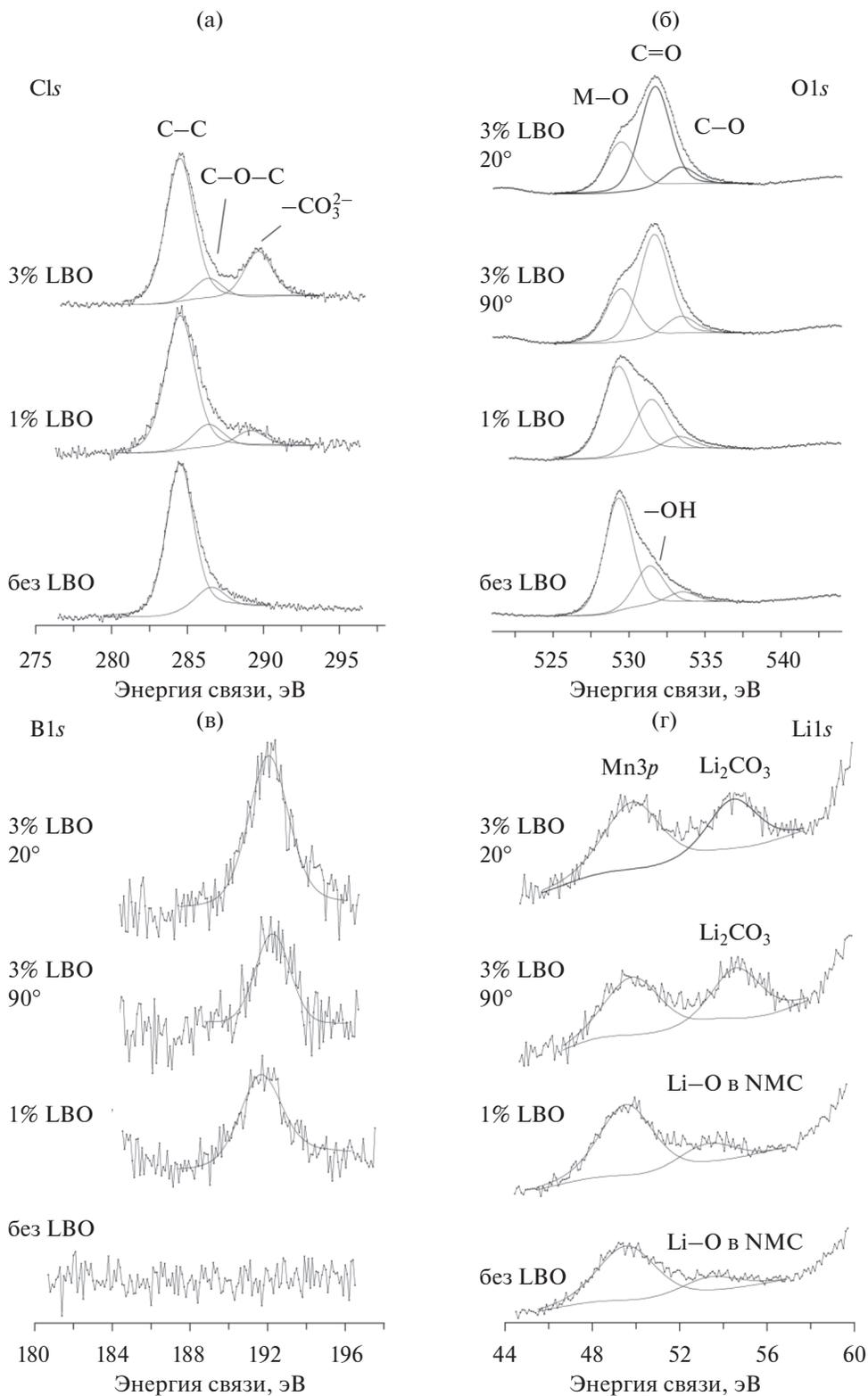


Рис. 6. РФЭС-спектры $C1s$ (а), $O1s$ (б), $B1s$ (в) и $Li1s$ (г) поверхности порошков NMC, NMC/LBO (1%) и NMC/LBO (3%).

В спектрах $C1s$ -углерода поверхности порошков NMC/LBO (рис. 6а), помимо линии при 284.6 эВ от углеводородных адсорбатов, всегда

присутствующих на поверхности, имеются максимумы в области 288–290 эВ, которые с большой долей уверенности можно связать с карбона-

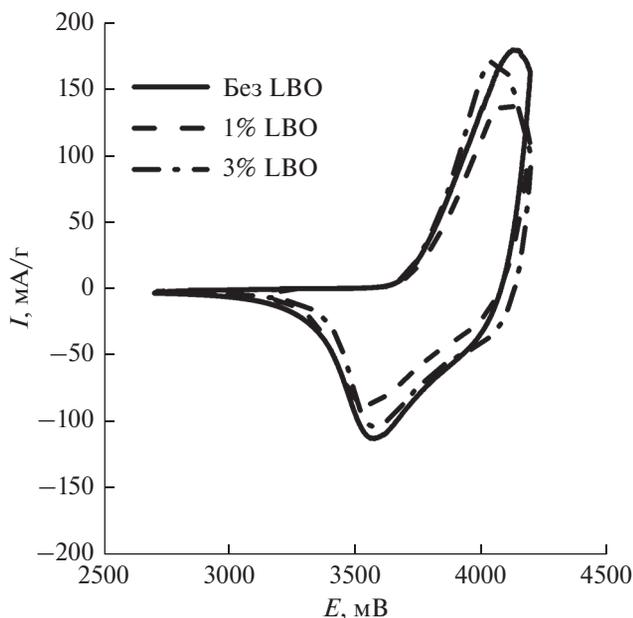


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы образцов NMC, NMC/LBO (1%) и NMC/LBO (3%) (скорость развертки 1 мВ/с).

том или гидрокарбонатом лития [54]. При этом, если в композите с 1% LBO максимум при 288 эВ слабо выражен, то в композите с 3% LBO линия при 289.7 эВ четко определена и имеет высокую интенсивность.

В спектрах O1s-кислорода (рис. 6б) у индивидуального NMC полоса при 529.2 эВ относится собственно к NMC, а максимум в области 531.5 – к OH⁻-группам на поверхности сложного оксида. После нанесения на поверхность частиц NMC слоя LBO в спектрах кислорода полосы от гидроксильных групп исчезают и появляются составляющие от LBO (~531 эВ) и карбоната лития (~532.3 эВ).

В спектрах B1s-бора (рис. 6в) каких-либо изменений при увеличении концентрации LBO в композите не происходит; наблюдается единственный максимум при 192.0 эВ, который отвечает LBO.

В спектрах Li1s-лития (рис. 6г) после нанесения на поверхность NMC слоя бората лития ожидается возрастает интенсивность этого максимума (~54 эВ). Для композита NMC/LBO (3%) спектр записывался для двух углов: нормаль к поверхности и касательный угол к поверхности образца (во втором случае возрастает поверхностная чувствительность метода РФЭС). Увеличение интенсивности максимума Li1s при касательном угле записи спектра указывает на доминирование данного элемента на поверхности относительно других металлов (Mn, Ni и Co). Положение Li1s-максимума варьируется от 53.3 эВ для непокрытого

образца и композита NMC/LBO (1%) до 54.5–54.7 эВ для композита NMC/LBO (3%). Это указывает на присутствие в максимуме нескольких составляющих, отнесенных к литию в составе NMC, LBO и карбонате лития. Последняя составляющая становится доминирующей в образце с 3% LBO. Это согласуется со сделанным выше выводом об образовании на воздухе на поверхности композитов NMC/LBO карбонатных соединений, особенно ярко выраженном для 3% LBO. Именно этой причиной, по-видимому, вызвано и непропорциональное уменьшение поверхностной концентрации бора в наиболее богатом LBO композите. Таким образом, можно заключить, что при увеличении концентрации LBO до 3% происходит частичное выделение лития из LBO с образованием карбоната или гидрокарбоната лития на поверхности композита на воздухе. По всей вероятности, карбонизация имела место в процессе изготовления композита: известно, что Li₃BO₃ в интервале 500–650°C является хорошим сорбентом для CO₂ [54]. В этой связи, необходимо в дальнейшем обратить особое внимание на условия синтеза композитов NMC/LBO во избежание нежелательных процессов карбонизации.

Из анализа спектров Ni2p, Co2p и Mn2p (не показаны на рисунках) следует, что нанесение поверхностного слоя LBO практически не отразилось на состоянии никеля, кобальта и марганца. Поэтому можно предположить, что LBO не вступает в реакцию с NMC в ходе отжига при 750°C при получении композитов NMC/LBO.

Электрохимическое поведение композитов NMC/LBO

Для первичной оценки влияния покрытия из LBO на процессы внедрения/экстракции лития в NMC-111 была использована циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Измерения проводили в диапазоне напряжений 2.5–4.2 В (отн. Li⁰/Li⁺) при скорости развертки 0.1 мВ/с. Для всех трех исследуемых образцов на кривых ЦВА зарегистрирован один окислительно-восстановительный процесс. Для образца без покрытия зарегистрированы пики при потенциалах ~3.56 В в катодной и ~4.05 В в анодной областях (рис. 7). Для образца NMC/LBO (3%) эти значения практически не изменяются, а для NMC/LBO (1%) незначительно сдвигается пик в катодной области. Зарегистрированные пики отвечают процессам перехода Ni²⁺/Ni⁴⁺ [55]. Отсутствие каких-либо дополнительных пиков на вольтамперограммах свидетельствует о том, что слои LBO не принимают участия в окислительно-восстановительной реакции в диапазоне потенциалов 2.5–4.5 В (отн. Li⁰/Li⁺).

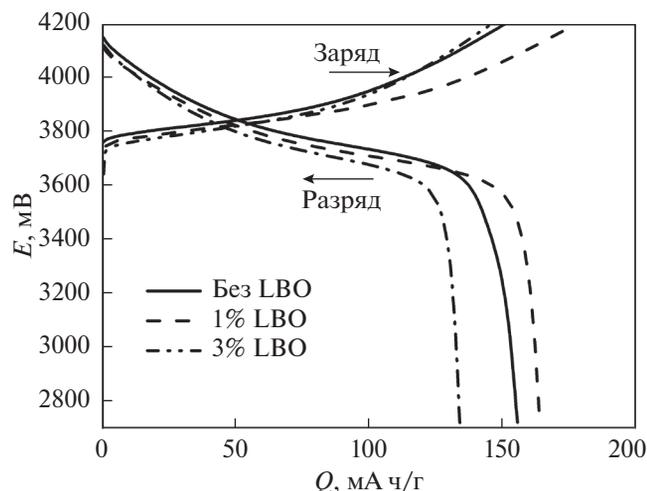


Рис. 8. Зарядно-разрядные кривые первого цикла для электрохимических ячеек $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{NMC}$ (нормированный ток заряда и разряда 0.1 С).

Зарядно-разрядные кривые первого цикла для NMC без покрытия и композитов с 1 и 3% LBO приведены на рис. 8. Начальная зарядная емкость для образца без покрытия составляет 150.7 мА ч/г при разрядной емкости 155.6 мА ч/г. Для образца с 1% LBO зарядная емкость первого цикла существенно выше и составляет 177.6 мА ч/г, а разрядная емкость равна 163.9 мА ч/г. В случае 3% LBO зарядная и разрядная емкости составляют 145.2 и 134.2 мА ч/г соответственно. Можно предположить, что снижение емкости у композита NMC/LBO (3%) может быть обусловлено карбонизацией его поверхности. Кулоновская эффективность обоих образцов с защитным покрытием в первом цикле составляет 92.3%. Следует отметить, что для них наблюдается некоторое снижение напряжения разряда по сравнению с индивидуальным NMC.

Как известно, кристаллический борат лития Li_3BO_3 обладает хорошей литий-ионной проводимостью [46], как и литий-боратные стекла. Поэтому слой LBO на поверхности гранул NMC облегчает интеркаляцию и деинтеркаляцию лития, что сводит к минимуму поляризацию электрода в ходе заряда–разряда. Это должно положительно сказываться на скорости переноса заряда и на обратимой емкости композитов NMC/LBO. Кроме того, слой LBO способен защитить поверхность частиц от непосредственного контакта с жидким электролитом и нежелательных побочных реакций, продлевая срок службы электрода.

Способность выдерживать заряд и разряд при повышенных значениях нормированного тока является важной характеристикой активного материала, особенно при использовании в силовых ЛИА. В данной работе исследовали влияние ве-

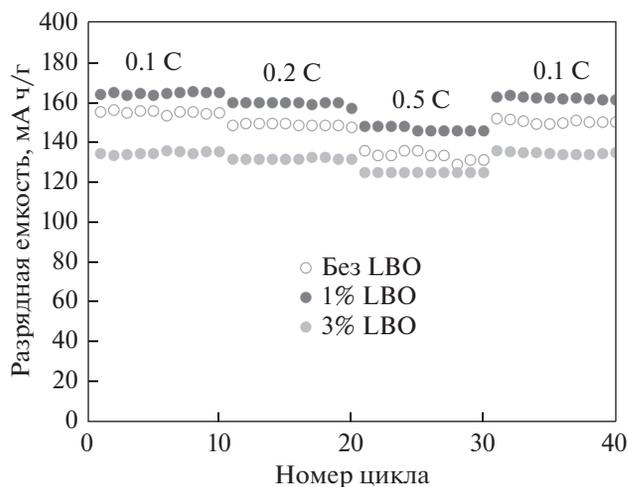


Рис. 9. Зависимость разрядной емкости от номера цикла при различных значениях нормированного тока разряда для электрохимических ячеек $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{NMC}$.

личины нормированного тока заряда–разряда на удельную разрядную емкость для материалов на основе NMC с защитным покрытием и без него. Циклирование проводили в диапазоне потенциалов 2.5–4.2 В (отн. Li^0/Li^+) при значениях нормированного тока заряда и разряда 0.1, 0.2 и 0.5 С с возвратом к скорости 0.1 С (рис. 9), после чего ячейки подвергали длительному циклированию в режиме 0.5 С (рис. 10).

Как видно из рис. 9, разрядная емкость электрода на основе композита NMC/LBO (1%) на протяжении всех 40 циклов превышает значения, полученные для других образцов. В табл. 2 представлены значения разрядной емкости и кулоновской эффективности (КЭ) на 10, 20, 30 и

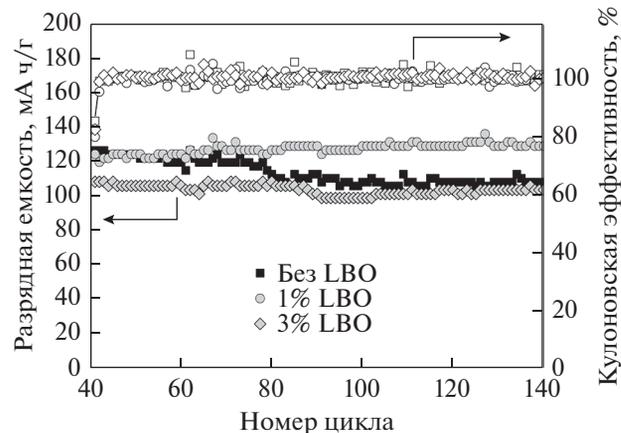


Рис. 10. Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла (сквозная нумерация) для электрохимических ячеек $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{NMC}$ (нормированная плотность тока разряда 0.5 С).

Таблица 2. Разрядная емкость и кулоновская эффективность NMC и композитов NMC/LBO при разных значениях нормированного тока разряда

Название образца	0.1 С (10 цикл)		0.2 С (20 цикл)		0.5 С (30 цикл)		0.1 С (40 цикл)	
	$Q_{\text{разр}}$, мА ч/г	КЭ, %						
NMC	154.3	99.1	147.1	99.5	130.9	100.0	149.7	99.1
NMC/LBO (1%)	164.5	98.9	156.6	98.0	145.3	99.4	160.8	98.9
NMC/LBO (3%)	135.0	99.3	131.2	99.3	124.6	100.0	134.5	100.0

40 циклах при плотностях нормированного тока разряда 0.1, 0.2, 0.5 и снова 0.1 С соответственно. Как видно из представленных данных, образцы NMC без покрытия и с 3% LBO обладают очень хорошей обратимостью процессов внедрения–экстракции лития (кулоновская эффективность составляет более 99% вплоть до 40-го цикла заряда–разряда). Композит NMC/LBO с 1% бората лития несколько уступает по кулоновской эффективности (>98%), зато демонстрирует самые высокие значения разрядной емкости (≈ 160 мА ч/г после 40-го цикла). К 40-му циклу разрядная емкость электрода на основе индивидуального NMC снижается на 3%, тогда как для электродов на основе композитов NMC/LBO снижение емкости менее заметно: 2.2% для 1% LBO и всего 0.3% для 3% LBO. Интересно, что для всех образцов снижение разрядной емкости при увеличении нормированного тока разряда сопровождается, тем не менее, ростом кулоновской эффективности.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что нанесение 1 мас. % LBO на поверхность частиц NMC позволяет добиться наиболее высоких значений удельной емкости во всех изученных режимах циклирования и стабилизирует NMC при повышенных значениях нормированного тока. Это наблюдение подтверждается дальнейшим дли-

тельным циклированием тех же ячеек в режиме 0.5 С (рис. 10, циклы от 40-го до 140-го (использована сквозная нумерация циклов)). На завершающем 140-м цикле разрядная емкость электрода на основе композита NMC/LBO (1%) составляет 129 мА ч/г, а для двух других образцов не превышает 110 мА ч/г. При этом кулоновская эффективность во всех случаях близка к 100% (рис. 10).

Для более наглядной иллюстрации влияния режима циклирования на рис. 11 приведены кривые заряда и разряда для ячеек с NMC (а), NMC/LBO (1%) (б) и NMC/LBO (3%) (в) для 10-го, 20-го, 30-го и 40-го циклов в режимах 0.1, 0.2, 0.5 и 0.1 С соответственно. Снижение среднего разрядного напряжения с ростом нормированной плотности тока разряда для всех образцов составляет 0.15–0.30 В. Как видно из рис. 11в, композит NMC/LBO (3%) продемонстрировал почти “идеальную” обратимость: его зарядные и разрядные кривые для 10-го и 40-го циклов (режим 0.1 С) практически совпадают. Чуть похуже, но также очень близко друг другу расположены соответствующие кривые для композита NMC/LBO (1%). Учитывая стабильное длительное циклирование обоих изученных композитов в режиме 0.5 С (рис. 10), можно заключить, что нанесенный на поверхность NMC-111 слой аморфного бората лития действительно способен подавлять

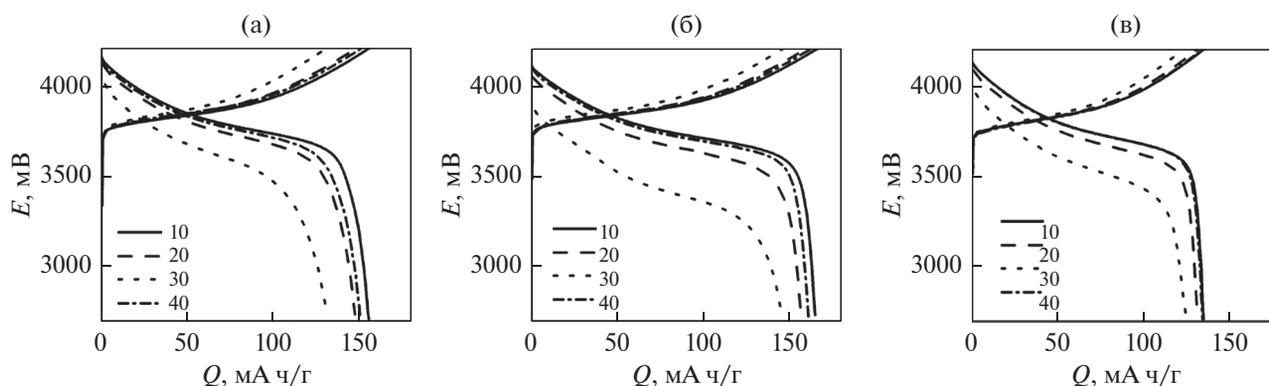
**Рис. 11.** Разрядные кривые, полученные при циклировании в режимах 0.1 С (10-й цикл), 0.2 С (20-й цикл), 0.5 С (30-й цикл) и 0.1 С (40-й цикл) для образцов NMC без покрытия (а), с 1% LBO (б) и с 3% LBO (в) (номера циклов указаны на рисунках).

Таблица 3. Разрядная емкость NMC-111 с защитными покрытиями различного состава (литературные данные)

Метод синтеза NMC-111	Покрытие	Интервал циклирования, В	Нормированный ток разряда	Номер цикла	Разрядная емкость, мА ч/г	Сохранность разрядной емкости, %	Литература
Реакции горения	$3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (аморф.)	2.7–4.2	0.5 С	100	129	99	Данная работа
	Al_2O_3	3.0–4.5	0.5 С	100	152	92	[27]
Твердофазный синтез	Li_3VO_4	3.0–4.6	1 С	100	180	87.5	[31]
	Li_2ZrO_3	2.5–4.4	50 С 1 С	100 100	104.8 156.8	89.3 91	[32]
Соосаждение	Al_2O_3	3.0–4.3	0.5 С	100	156.9	90	[23]
	TiO_2	2.5–4.3	0.5 С	50	145.9	90.5	[28]
	Сахароза (отжиг при 600°C)	3.0–4.4	0.083 С	25	180	96.8	[34]
	Al_2O_3	2.8–4.5	0.2 С	50	173	93.9	[29]
	LBO-стекло (Li : B = 1 : 2)	2.5–4.5	0.5 С	50	162.4	99	[39]
	LBO-стекло (Li : B = 1 : 2)	2.5–4.5	0.2 С	50	169.8	80.4	[46]
	Спрей-пиролиз	LiF	3–4.6	40 мА ч/г	40	155	82
Гидротермический синтез	Al_2O_3	2.5–4.5	5 С	10	154.4	80.3	[25]
Коммерческий продукт (Beijing Gelin Power Ltd., Китай)	CeO_2	2.8–4.5	0.2 С	12	162	100	[24]

побочные химические реакции на границе раздела электрод/электролит [56], стабилизировать структуру активного материала и одновременно облегчать межфазный перенос ионов лития, обеспечивая улучшение электродной кинетики. С учетом всех параметров, среди изученных составов оптимальным представляется композит NMC/LBO (1%).

Представляет интерес сопоставить достигнутые характеристики композита NMC/LBO (1%) с приведенными в литературе данными для NMC-111, полученного разными методами, с защитными покрытиями различного состава (табл. 3). Как видно из таблицы, полученный в настоящей работе материал можно отнести к числу лучших, с точки зрения сохранности разрядной емкости и стабильности циклирования, в средних режимах заряда–разряда. Расширение диапазона циклирования до более высоких значений зарядного потенциала (в данной работе ограниченного 4.2 В) является резервом для повышения удельной емкости композита NMC/LBO (1%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование заранее синтезированного обогащенного литием кристаллического бората Li_3BO_3 и специальный подбор условий термообработки механической смеси компонентов позволили сформировать на поверхности частиц $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ стеклообразный слой $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ за счет эвтектического инконгруэнтного плавления бората лития. Детальные исследования поверхности полученных композитов показали, что при содержании 1 и 3 мас. % борат лития не образует сплошного поверхностного слоя, а формирует островковые структуры. Кроме того, было зафиксировано отсутствие химического взаимодействия между компонентами. Несмотря на специфическую морфологию (и заметную карбонизацию в композите с 3 мас. % LBO), аморфный борат лития на поверхности NMC-111 способен играть роль защитного слоя, препятствующего побочным реакциям на границе электрод/электролит, и одновременно облегчать перенос катионов лития на границе раздела электрод/электролит.

трод/электролит. Это проявляется в стабилизации электрохимического поведения композитных материалов НМС/ЛВО по сравнению с индивидуальным НМС, улучшении динамических характеристик и увеличении разрядной емкости. Образец, покрытый ЛВО в количестве 1 мас. %, обладает хорошей циклической стабильностью и демонстрирует разрядную емкость 129 мА ч/г после 100 циклов в режиме 0.5 С (диапазон циклирования 2.7–4.2 В отн. Li^0/Li^+) при кулоновской эффективности, близкой к 100%; сохранность разрядной емкости составляет 99%. Хорошие защитные свойства ЛВО позволяют в дальнейшем повысить зарядный потенциал, существенно увеличив удельную разрядную емкость. Возможным объяснением высокой эффективности островкового покрытия может служить преимущественная локализация ЛВО на электрохимически активных участках поверхности НМС-111, однако эта гипотеза требует подтверждения. Повышенные электрохимические характеристики композита, содержащего 1 мас. % ЛВО, по сравнению с композитом с 3 мас. % ЛВО обусловлены, по-видимому, оптимальной толщиной “островков” защитного слоя ($\approx 8\text{--}10$ нм) и отсутствием заметной карбонизации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН по темам № 0397-2019-0002 (Пер. № НИОКТР АААА-А19-119031890026-6) и № 0320-2019-0005 (Пер. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6) и Госзаданием Института проблем химической физики РАН № 0089-2019-0007 (Пер. № НИОКТР АААА-А19-119061890019-5 от 18.06.2019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Julien, C.M., Mauger, A., Zaghbi, K., and Groult, H., Comparative issues of cathode materials for Li-Ion batteries, *Inorganics*, 2014, vol. 20, p. 132. <https://doi.org/10.3390/inorganics2010132>
- Schmuck, R., Wagner, R., Hörpel, G., Placke, T., and Winter, M., Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries, *Nature Energy*, 2018, vol. 3, no. 4, p. 267. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
- Tarascon, J.-M., Key challenges in future Li-battery research, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2010, vol. 368, p. 3227. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0112>
- Zuo, D., Tian, G., Li, X., Chen, D., and Shu K., Recent progress in surface coating of cathode materials for lithium ion secondary batteries, *J. Alloys and Compounds*, 2017, vol. 706, p. 24. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.230>
- Blomgren, G.E., The development and future of lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 164, no. 1, p. A5019. <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>
- Mauger, A. and Julien, C.M., Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable?, *Ionics*, 2017, vol. 23, no. 8, p. 1933. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2177-8>
- Schipper, F. and Aurbach, D., A brief review: Past, present and future of lithium ion batteries, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 12, p. 1095. <https://doi.org/10.1134/S1023193516120120>
- Xu, J., Lin, F., Doe, M.M., and Tong, W., A review of Ni-based layered oxides for rechargeable Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 874. <https://doi.org/10.1039/c6ta07991a>
- Добровольский, Ю.А., Бушкова, О.В., Астафьев, Е.А., Евшик, Е.Ю., Каюмов, Р.Р., Корчун, А.В., Дрожжин, О.А., Антипов А.Е. *Литий-ионные аккумуляторы*, М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. 208 с. [Dobrovolsky, Yu.A., Bushkova, O.V., Evshchik, E.Yu., Kayumov, R.R., Korchun, A.V., Drozhzhin, O.A., and Antipov, A.E., *Lithium-Ion Batteries* (in Russian), Moscow: D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2020. 208 p.]
- Armand, M., Axmann, P., Bresser, D., Copley, M., Edström, K., Ekberg, C., Guyomard, D., Lestriez, B., Novark, P., Petranikova, M., Porcher, W., Trabesinger, S., Wohlfahrt-Mehrens, M., and Zhang, H., Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments, *J. Power Sources*, 2020, vol. 479, p. 228708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>
- Ding, Y., Cano, Z.P., Yu, A., Lu, J., and Chen, Z., Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives, *Electrochem. Energ. Rev.*, 2019, vol. 2, p. 1. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z>
- Pillot, C., The rechargeable battery market and main trends 2016–2025, *Proceedings of the 33rd Annual International Battery Seminar & Exhibit*, Fort Lauderdale, FL, USA, 2017, vol. 20.
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T., and Yushin, G., Li-ion battery materials: present and future, *Materials today*, 2015, vol. 18, no. 5, p. 252. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- Daniel, C., Mohanty, D., Li, J., and Wood, D.L., Cathode materials review, *AIP Conference Proceedings*, 2014, vol. 26, p. 1597. <https://doi.org/10.1063/1.4878478>
- Kim, H., Oh, S.-M., Scrosati, B., and Sun, Y.-K., High-performance electrode materials for lithium-ion batteries for electric vehicles, *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*, 2015, p. 191. <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-377-5.00009-1>
- Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Salitra, G., Gofer, Y., Heider, U., Oesten, R., and Schmidt, M., The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li_xMO_y Host Materials (M = Ni, Mn), *J. Electrochem. Soc.*, 2000,

- vol. 147, p. 1322.
<https://doi.org/10.1149/1.1393357>
17. Xu, K., Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 11503.
<https://doi.org/10.1021/cr500003w>
 18. Mauger, A. and Julien, C., Surface modifications of electrode materials for lithium-ion batteries: status and trends, *Ionics*, 2014, vol. 20, p. 751.
<https://doi.org/10.1007/s11581-014-1131-2>
 19. Bensalah, D. and Dawood, H., Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries, *J. Material Sci. Eng.*, 2016, vol. 5, p. 1000258.
<https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000258>
 20. Li, C., Zhang, H.P., Fu, L.J., Liu, H., Wu, Y.P., Rahm, E., Holze, R., and Wu, H.Q., Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 3872.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.015>
 21. Makhonina, E.V., Maslennikova, L.S., Volkov, V.V., Medvedeva, A.E., Rumyantsev, A.M., Koshtyal, Yu.M., Maximov, M.Yu., Pervov, V.S., and Eremenko, I.L., Li-rich and Ni-rich transition metal oxides: Coating and core-shell structures, *Appl. Surface Sci.*, 2019, vol. 474, no. 30, p. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.159>
 22. Machida, N., Kashiwagi, J., Naito, M., and Shigematsu, T., Electrochemical properties of all-solid-state batteries with ZrO₂-coated LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ as cathode materials, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 354.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.11.026>
 23. Huang, Y., Chen, J., Cheng, F., Wan, W., Liu, W., Zhou, H., and Zhang, X., A modified Al₂O₃ coating process to enhance the electrochemical performance of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ and its comparison with traditional Al₂O₃ coating process, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 24, p. 8267.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.021>
 24. Wu, F., Wang, M., Su, Y., Bao, L., and Chen, S., Surface of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ modified by CeO₂-coating, *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, no. 27, p. 6803.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.075>
 25. Li, X., He, W., Chen, L., Guo, W., Chen, J., and Xiao, Z., Hydrothermal synthesis and electrochemical performance studies of Al₂O₃-coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for lithium-ion batteries, *Ionics*, 2013, vol. 20, no. 6, p. 833.
<https://doi.org/10.1007/s11581-013-1041-8>
 26. Hu, S.-K., Cheng, G.-H., Cheng, M.-Y., Hwang, B.-J., and Santhanam, R., Cycle life improvement of ZrO₂-coated spherical LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2009, vol. 188, no. 2, p. 564.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.113>
 27. Riley, L.A., Van Atta, S., Cavanagh, A.S., Yan, Y., George, S.M., Liu, P., and Lee, S.-H., Electrochemical effects of ALD surface modification on combustion synthesized LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ as a layered-cathode material, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 6, p. 3317.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.124>
 28. Li, J., Fan, M., He, X., Zhao, R., Jiange, C., and Wan, C., TiO₂ coating of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials for Li-ion batteries, *Ionics*, 2006, vol. 12, no. 3, p. 215.
<https://doi.org/10.1007/s11581-006-0034-2>
 29. Kim, Y., Kim, H.S., and Martin, S.W., Synthesis and electrochemical characteristics of Al₂O₃-coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, no. 3, p. 1316.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.033>
 30. Li, D., Kato, Y., Kobayakawa, K., Noguchi, H., and Sato, Y., Preparation and electrochemical characteristics of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ coated with metal oxides coating, *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, no. 2, p. 1342.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.080>
 31. Wang, W., Yin, Z., Wang, Z., Li, X., and Guo, H., Effect of heat-treatment on electrochemical performance of Li₃VO₄-coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials, *Mater. Letters*, 2015, vol. 160, p. 298.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.160>
 32. Wang, C., Chen, L., Zhang, H., Yang, Y., Wang, F., Yin, F., and Yang, G., Li₂ZrO₃ coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for high performance cathode material in lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 119, p. 236.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.038>
 33. Li, D., Sasaki, Y., Kobayakawa, K., Noguchi, H., and Sato, Y., Preparation, morphology and electrochemical characteristics of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ with LiF addition, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, no. 2, p. 643.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.044>
 34. Hashem, A.M.A., Abdel-Ghany, A.E., Eid, A.E., Trottier, J., Zaghib, K., Mauger, A., and Julien, C.M., Study of the surface modification of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material for lithium ion battery, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 20, p. 8632.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.039>
 35. Eddrief, M., Dzwonkowski, P., Julien, C., and Balkanski, M., The ac conductivity in B₂O₃-Li₂O films, *Solid State Ionics*, 1991, vol. 45, no. 1-2, p. 77.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90105-K](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90105-K)
 36. Ito, Y., Miyauchi, K., and Oi, T., Ionic conductivity of Li₂O-B₂O₃ thin films, *J. Non-Crystalline Solids*, 1983, vol. 57, no. 3, p. 389.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90426-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90426-X)
 37. Horopanitis, E.E., Perentzis, G., Pavlidou, E., and Papadimitriou, L., Electrical properties of lithiated boron oxide fast-ion conducting glasses, *Ionics*, 2003, vol. 9, p. 88.
<https://doi.org/10.1007/BF02376543>
 38. Amatucci, G., Blyr, A., Sigala, C., Alfonse, P., and Tarascon, J., Surface treatments of Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ spinels for improved elevated temperature performance, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 104, no. 1-2, p. 13.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00407-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00407-4)
 39. Dou, J., Kang, X., Wumaier, T., Yu, H., Hua, N., Han, Y., and Xu, G., Effect of lithium boron oxide glass coating on the electrochemical performance of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 16, no. 4, p. 1481.
<https://doi.org/10.1007/s10008-011-1550-1>
 40. Jinlian, L., Xianming, W.U., Shang, C., Jianben, C., and Zeqiang, H., Enhanced high temperature performance of LiMn₂O₄ coated with Li₃BO₃ solid electro-

- lyte. *Bulletin of Materials Sci.*, 2013, vol. 36, no. 4, p. 687.
<https://doi.org/10.1007/s12034-013-0513-9>
41. Chan, H.-W., Duh, J.-G., and Sheen, S.-R., Electrochemical performance of LBO-coated spinel lithium manganese oxide as cathode material for Li-ion battery, *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 188–189, p. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.065>
42. Şahan, H., Göktepe, H., Patat, Ş., Ülgen, A., and Şahan, H., The effect of LBO coating method on electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode material, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 178, no. 35–36, p. 1837.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.024>
43. Peng, W., Jiao, L., Gao, H., Qi, Z., Wang, Q., Du, H., Si, Y.C., Wang, Y.J., and Yuan, H.T., A novel sol–gel method based on $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to synthesize submicrometer structured LiFePO_4/C cathode material, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 5, p. 2841.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.065>
44. Ying, J., Wan, C., and Jiang, C., Surface treatment of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, 2001, vol. 102, nos. 1–2, p. 162.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00795-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00795-9)
45. Chen, S., Chen, L., Li, Y., Su, Y., Lu, Y., Bao, L., Wang, J., Wang, M., and Wu, F., Synergistic Effects of Stabilizing the Surface Structure and Lowering the Interface Resistance in Improving the Low-Temperature Performances of Layered Lithium-Rich Materials, *ACS Appl. Materials and Interfaces*, 2017, vol. 9, no. 10, p. 8641.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b13995>
46. Tan, S., Wang, L., Bian, L., Xu, J., Ren, W., Hu, P., and Chang, A., Highly enhanced low temperature discharge capacity of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with lithium boron oxide glass modification, *J. Power Sources*, 2015, vol. 277, p. 139.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.149>
47. Zhu, L., Bao, C., Xie, L., Yang, X., and Cao, X., Review of synthesis and structural optimization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries applications, *J. Alloys and Compounds*, 2020, vol. 831, p. 154864.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154864>
48. Ferreira, E.B., Lima, M.L., and Zanotto, E.D., DSC Method for Determining the Liquidus Temperature of Glass-Forming Systems, *J. Amer. Ceramic Soc.*, 2010, vol. 93, no. 11, p. 3757.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03976.x>
49. Mathews, M.D., Tyagi, A.K., and Moorthy, P.N., High-temperature behaviour of lithium borates: Part I: Characterization and thermal stability, *Thermochim. Acta*, 1998, vol. 320, p. 89.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00403-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00403-1)
50. Пантюхина, М.И., Зелютин, Г.В., Баталов, Н.Н., Обросов, В.П. Влияние изотопного замещения ^7Li на ^6Li на ионную проводимость $\alpha\text{-Li}_3\text{VO}_3$. *Электрохимия*. 2020. Т. 36. С. 894. [Pantuykhina, M.I., Zelyutin, G.V., Batalov, N.N., and Obrossov, V.P. Effect of substituting ^6Li for ^7Li on ionic conductivity of $\alpha\text{-Li}_3\text{VO}_3$, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, p. 792.]
<https://doi.org/10.1007/BF02757683>
51. Hirose, E., Kataoka, K., Nagata, H., Akimoto, J., Sasaki, T., Niwa, K., and Hasegawa, M., Lithium ionic conductivities of $\alpha\text{-LiBO}_2$ with two-dimensional Li–Li networks and $\gamma\text{-LiBO}_2$ with three-dimensional ones synthesized under high pressure, *J. Solid State Chem.*, 2019, vol. 274, p. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.045>
52. Zhuravlev, V.D., Pachuev, A.V., Nefedova, K.V., and Ermakova L.V., Solution-Combustion Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, *Internat. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2018, vol. 27, no. 3, p. 154.
<https://doi.org/10.3103/S1061386218030147>
53. Rodríguez-Carvajal, J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B*, 1993, vol. 192, no. 1–2, p. 55.
[https://doi.org/10.1016/09214526\(93\)90108I](https://doi.org/10.1016/09214526(93)90108I)
54. Harada, T. and Hatton, T.A., Tri-lithium borate (Li_3BO_3); a new highly regenerable high capacity CO_2 adsorbent at intermediate temperature, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, no. 42, p. 22224.
<https://doi.org/10.1039/c7ta06167f>
55. Shaju, K.M., Subba Rao, G.V., and Chowdari, B.V., Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 48, no. 2, p. 145.
[https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(02\)00593-5](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(02)00593-5)
56. Hu, W., Zhang, C., Jiang, H., Zheng, M., Wu, Q.-H., and Dong, Q., Improving the electrochemistry performance of layer $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ material at 4.5 V cutoff potential using lithium metaborate, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 243, p. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.075>

УДК 541.136/.136.88

ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГРАНИЦЫ $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ /ПОРИСТЫЙ СЛОЙ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ПРИ ИНФИЛЬТРАЦИОННОМ ВВЕДЕНИИ Pr_6O_{11} ¹

© 2021 г. Н. В. Лысков^{а, *}, М. З. Галин^а, К. С. Напольский^б, И. В. Росляков^{б, с}, Г. Н. Мазо^б

^аИнститут проблем химической физики РАН

просп. академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119992 Россия

^сИнститут общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.

После доработки 09.04.2021 г.

Принята к публикации 12.04.2021 г.

Исследованы электрохимические свойства электрода с многослойной структурой состава токо-съемный слой $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ (PLCO)/пористый слой $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC), модифицированный добавкой Pr_6O_{11} . Оптимизировано соотношение исходных компонентов (GDC/порообразователь) для создания пористого слоя GDC, позволяющее достичь высокой электрохимической активности электрода в реакции восстановления кислорода. Показано, что переход к многослойной структуре позволяет снизить поляризационное сопротивление электрода (R_{η}) на основе PLCO на порядок величины по сравнению с исходным немодифицированным электродом и достичь $R_{\eta} = 0.16 \text{ Ом см}^2$ при 650°C на воздухе. На основании результатов проведенного систематического исследования, направленного на разработку способа поэтапного формирования многослойной структуры катода на основе PLCO для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), показано, что предложенный подход обеспечивает получение катодных слоев ТОТЭ, пригодных для функционирования в интервале средних температур $500\text{--}800^\circ\text{C}$, и достижение высокой электрохимической активности электрода в реакции восстановления кислорода.

Ключевые слова: купрат празеодима, оксид празеодима, инфильтрация, граница электрод/электролит, импедансная спектроскопия, ТОТЭ

DOI: 10.31857/S042485702110008X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основными техническими проблемами, которые необходимо решить разработчикам электрохимических генераторов энергии на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), являются повышение производительности и долговечности, а также снижение стоимости [1, 2]. В этой связи весьма перспективным с точки зрения повышения экономической привлекательности представляется переход к среднетемпературным ТОТЭ, работающим в интервале $500\text{--}800^\circ\text{C}$ [3, 4]. Понижение рабочей температуры приведет к снижению скорости деградации материалов, решению проблем, связан-

ных с герметизацией, а также обеспечит возможность применения более дешевых коммутационных материалов. Однако при переходе в область средних температур падает скорость реакции восстановления кислорода (РВК) на катоде, что в свою очередь существенно снижает эффективность работы ТОТЭ, поскольку вклад поляризационных потерь на катоде в общее сопротивление топливной ячейки в этих условиях является, как правило, доминирующим [5]. Для повышения электрохимической активности катода в РВК в последнее время активно разрабатываются подходы, направленные на оптимизацию микроструктуры электрода с точки зрения повышения концентрации реакционно-активных центров. В частности, широкое распространение получил метод инфильтрационного введения частиц электроактивного материала в предварительно со-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11.–07.12.2020.

зданную пористую структуру, для формирования которой могут быть использованы материалы твердого электролита или катода [1, 2, 6–12]. Основным преимуществом такого подхода является возможность формирования наночастиц электрокатализатора при гораздо более низких температурах, чем температура спекания пористой основы, что обеспечивает сохранение наноструктуры частиц электроактивной добавки и способствует высокой скорости протекания РВК.

Целью настоящей работы являлась разработка методики создания эффективного катода ТОТЭ, состоящей из нескольких последовательных стадий: (1) формирование на поверхности твердого электролита $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) пористой структуры; (2) последующее покрытие ее электрокаталитическим слоем с помощью метода инфильтрации; (3) нанесение токосъемного слоя с внешней стороны модифицированной поверхности GDC. В работе изучена электрохимическая активность такого электрода в реакции восстановления кислорода в интервале средних температур 500–800°C. В качестве пористой основы для инфильтрации наибольший интерес представляет твердый электролит GDC, так как его кислород-ионная проводимость в области средних температур на порядок величины выше, чем проводимость $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) [4, 5]. Вместе с тем, для последующей инфильтрации в пористый субстрат на основе GDC может быть использован Pr_6O_{11} , как эффективная электроактивная добавка [13–16], которая увеличивает электрохимическую активность катодных материалов, как однофазных ($\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ [13, 15]), так и композитных ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)-GDC [16]). Что касается выполнения токосъемной функции формируемого композитного катода, то весьма перспективным представляется рассмотрение купратов редкоземельных элементов (РЗЭ) Ln_2CuO_4 , где Ln = РЗЭ, среди которых наибольший интерес вызывают соединения на основе купрата празеодима Pr_2CuO_4 (PCO) [17–24]. Преимуществами его использования являются высокая электропроводность ($\sigma_{900^\circ\text{C}} \approx 100$ См/см), термомеханическая совместимость (коэффициент термического расширения (КТР) = $11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [21]) с твердым электролитом на основе GDC (КТР = $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [25], низкое поляризационное сопротивление ($R_\eta(\text{PCO}/\text{GDC}) = 0.6$ Ом см² при 700°C на воздухе [18, 19]), которое в 2 раза ниже по сравнению с R_η для традиционных катодных материалов на основе LSM [26]. Следует отметить, что усовершенствованным вариантом базового состава PCO, демонстрирующим повышенные электротранспортные характеристики, является соединение $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ (PLCO)

[21, 23]. Этот состав обладает максимальной проводимостью среди твердых растворов $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$), величина которой составляет около 120 См/см при 800°C, а его величина КТР ($11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [21] обеспечивает термомеханическую совместимость с GDC.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Повышение протяженности рельефа поверхности твердого электролита GDC для последующего увеличения реакционной зоны границы электрод/электролит было реализовано с помощью метода трафаретной печати. Основная идея этого подхода состоит в формировании на поверхности плотноспеченной твердоэлектролитной мембраны пористого слоя, идентичного по химическому составу материалу твердого электролита. Образцы плотноспеченных твердоэлектролитных мембран GDC были получены спеканием порошка коммерческого реактива (Aldrich®), размер частиц порошка 0.1–0.3 мкм при 1400°C в течение 10 ч. Относительная плотность полученных образцов GDC составила ~96%. Формирование пористого слоя GDC было осуществлено с использованием суспензий, состоящих из органического связующего (α -терпинеол) и смеси субмикронного порошка GDC с порообразователем. Для изучения влияния соотношения “твердый электролит (GDC)/порообразователь” на морфологию пористого слоя была приготовлена серия образцов твердоэлектролитных мембран с пористым поверхностным слоем GDC. В качестве порообразователя использовали рисовый крахмал (размер частиц 3–5 мкм, Deffner & Johann GmbH, Германия), содержание которого в смеси с GDC варьировали от 20 до 50 мас. %. Массовое соотношение α -терпинеола и смеси порошков составляло 1 : 2. Нанесение суспензии осуществляли методом трафаретной печати на отшлифованные поверхности плотноспеченных твердоэлектролитных мембран GDC с использованием тканевых сеток VS-Monoprint PES HT TW 165/30 (Verseidag-Techfab GmbH, Германия). После каждого нанесения образец сушили при 130°C в течение 30 мин. Припекание нанесенного слоя GDC осуществляли при температуре 1200°C в течение 10 ч.

Полученные образцы твердоэлектролитных мембран с пористым поверхностным слоем GDC были использованы в качестве электролитной основы для последующего создания многослойной структуры композитного катода. На первом этапе формирования электрода была проведена модификация пористого слоя GDC методом инфильтрационного введения электроактивной добавки Pr_6O_{11} , что включало последовательное выполнение следующих стадий: 1) покапельное нанесение

2 М раствора $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ на внешнюю поверхность пористого слоя GDC до ее полного покрытия; 2) помещение образца в эксикатор и последующее вакуумирование с использованием форвакуумного насоса, выдержка при пониженном давлении в течение 2 мин; 3) удаление избытка жидкости с внешней поверхности образца фильтровальной бумагой; 4) термическая обработка образца при 500°C в течение 20 мин.

Для более полного заполнения внутреннего объема катодного материала все экспериментальные стадии данного этапа повторяли несколько раз до достижения содержания Pr_6O_{11} около 30–35 мас. % относительно массы пористого слоя GDC. Условия термообработки солевого прекурсора были выбраны исходя из данных термогравиметрии по разложению $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до оксида. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с помощью термоанализатора Netzsch STA 449C (Германия) в температурном интервале 25– 950°C со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ на воздухе (скорость потока 30 мл/мин).

Второй этап создания многослойной структуры композитного катода включал стадию нанесения токосъемного электродного слоя на основе PLCO на внешнюю поверхность твердоэлектролитных мембран GDC, поверхностный пористый слой которых был модифицирован инфильтрационным введением Pr_6O_{11} . Синтез порошка PLCO осуществляли твердофазным методом на воздухе согласно методике, описанной ранее в работе [21]. Перед использованием порошок PLCO был помолот в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 (Германия). Помол осуществляли в гептане в течение 15 мин, после чего порошок сушили в сушильном шкафу при 80°C в течение 2 ч. Анализ распределения частиц порошка по размерам, проведенный методом динамического светорассеяния на лазерном дифракционном микроанализаторе Fritsch Analysette 22 (Германия), показал, что размер частиц порошка варьировался в интервале 1–6 мкм. После этого была приготовлена суспензия, состоящая из помолотого порошка PLCO и α -терпинеола, взятых в массовом соотношении 1 : 0.8. Перемешивание суспензии перед нанесением проводили в планетарном центробежном миксере Thinky ARE 250 (Япония) при скорости 1500 об/мин в течение 15 мин с последующим пеноудалением при скорости 1700 об/мин в течение 3 мин. После чего на поверхность образцов твердоэлектролитных мембран GDC с использованием тканевых сеток VS-Monoprint PES HT PW 77/55 (Verseidag-Techfab GmbH, Германия) наносили суспензии. Эту процедуру повторяли 3 раза с обеих сторон образца GDC. После каждого нанесения образец сушили при 120°C в течение 15 мин.

Финальную термообработку образцов проводили при температуре 850°C в течение 10 ч на воздухе.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Huber G670 (излучение $\text{CuK}\alpha$, интервал 2θ 20° – 80°). Для идентификации полученных соединений использовали рентгенографическую базу данных ICDD PDF-2. Анализ микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Carl Zeiss NVision 40, Германия).

Исследование электрохимического поведения границы электрод/электролит проводили методом импедансной спектроскопии на симметричных электрохимических ячейках электрод/электролит/электрод. Импедансные измерения осуществляли по двухэлектродной схеме подключения с использованием импедансметра P-5X (ООО “Electrochemical Instruments”, Россия) в диапазоне частот от 0.1 Гц до 500 кГц с амплитудой сигнала 10 мВ в интервале температур 500– 800°C на воздухе. Противозлектрод и рабочий электрод, нанесенные методом трафаретной печати на поверхность таблетки твердого электролита, были идентичные. Токосъемными служила платиновая проволока, в качестве токосъемных контактов выступали платиновые сетки, плотно прижатые к противозлектроду и рабочему электроду. Температуру образца контролировали с помощью Pt–Pt/Rh термодпары, расположенной вблизи образца. Обработку импедансных спектров и расчет параметров импеданса проводили с помощью программы ZView (Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения реакционной способности Pr_6O_{11} по отношению к твердому электролиту GDC была приготовлена их смесь в массовом соотношении 1 : 1, которая была отожжена при 850°C в течение 20 ч на воздухе. На рис. 1 приведены рентгенограммы смеси Pr_6O_{11} –GDC до и после термической обработки. Согласно полученным данным, за исключением фаз исходных компонентов, которые идентифицируются как кубические флюоритные фазы Pr_6O_{11} (ICDD PDF-2 № 42-1121) и GDC (ICDD PDF-2 № 75-161), образования новых фаз в пределах чувствительности метода РФА не наблюдается. При этом положение дифракционных максимумов фаз не изменится, что может свидетельствовать в пользу отсутствия межфазного обмена катионами P3Э. Таким образом, полученный результат указывает на химическую совместимость этих материалов для их последующего совместного использования при повышенных температурах.

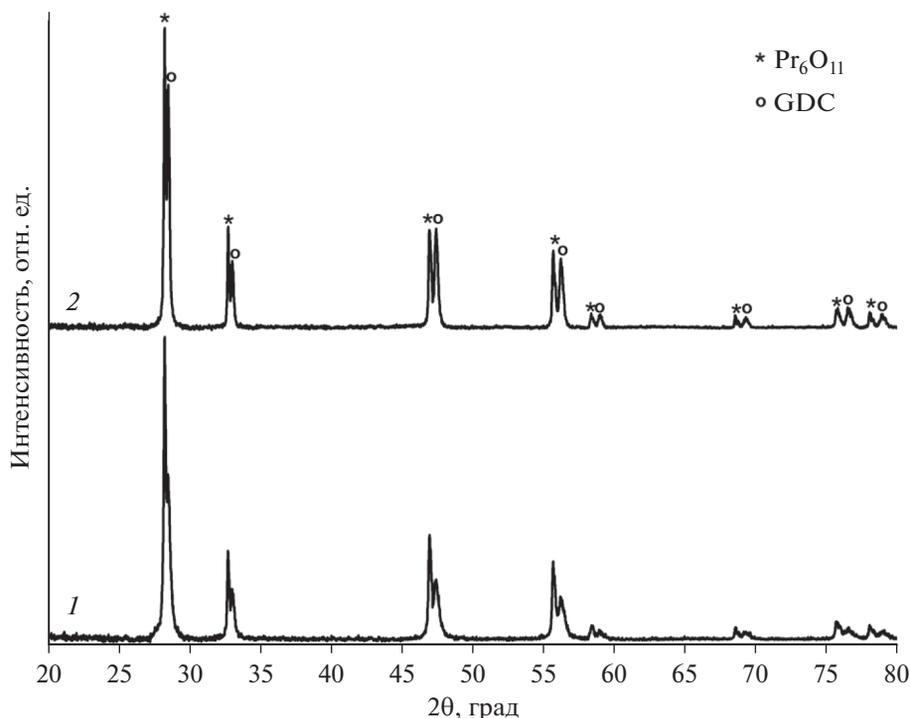


Рис. 1. Рентгенограммы смеси порошков Pr₆O₁₁ и GDC до (1) и после (2) термической обработки при 850°C в течение 20 ч на воздухе.

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения поперечного сечения пористого слоя GDC, нанесенного методом трафаретной печати на поверхность плотноспеченного твердого электролита GDC, для различных соотношений твердый электролит (GDC)/порообразователь, использованных на этапе формирования пористого слоя. Пористый слой GDC представляет собой структуру, состоящую из связанных между собой частиц размером 100–300 нм. Он обладает хорошей адгезией к поверхности плотноспеченной твердоэлектролитной мембраны. Следует отметить, что увеличение содержания порообразователя свыше 40 мас. % приводит к резкому снижению толщины слоя GDC (табл. 1). Практически во всех слу-

чаях в структуре слоя GDC присутствуют как относительно мелкие поры, соразмерные с диаметром зерен GDC, так и достаточно крупные поры с размерами от одного до нескольких микрон. По всей видимости, за формирование пор большего размера отвечает присутствие частиц рисового крахмала, введенного в состав наносимой суспензии. Следует отметить, что распределение пор по толщине слоя достаточно однородное. При этом поры формируют связанную сетку каналов, обеспечивающих хорошую газовую доступность по всей толщине слоя. В случае содержания порообразователя 50 мас. % слой становится неоднородным по толщине. Последнее может являться критическим фактором в случае инфильтрационного введения электрокаталитической добавки при формировании электрода. Таким образом, наибольшую перспективу, с точки зрения формируемой микроструктуры пористого слоя GDC, представляет содержание порообразователя от 20 до 40 мас. %.

Таблица 1. Толщина пористого слоя GDC при различном соотношении твердый электролит (GDC)/порообразователь (рисовый крахмал)

Соотношение GDC/порообразователь	Толщина пористого слоя GDC, мкм
80/20	28–30
70/30	28–30
60/40	16–18
50/50	7–10

На рис. 3а приведены РЭМ-изображения границы электрод PLCO/пористый слой GDC, модифицированный инфильтрацией Pr₆O₁₁/электролит GDC для образца, при формировании пористого слоя которого использовано соотношение GDC/порообразователь, равное 80/20. Внешний токосъемный слой PLCO является пористым с однородным распределением частиц по размеру и

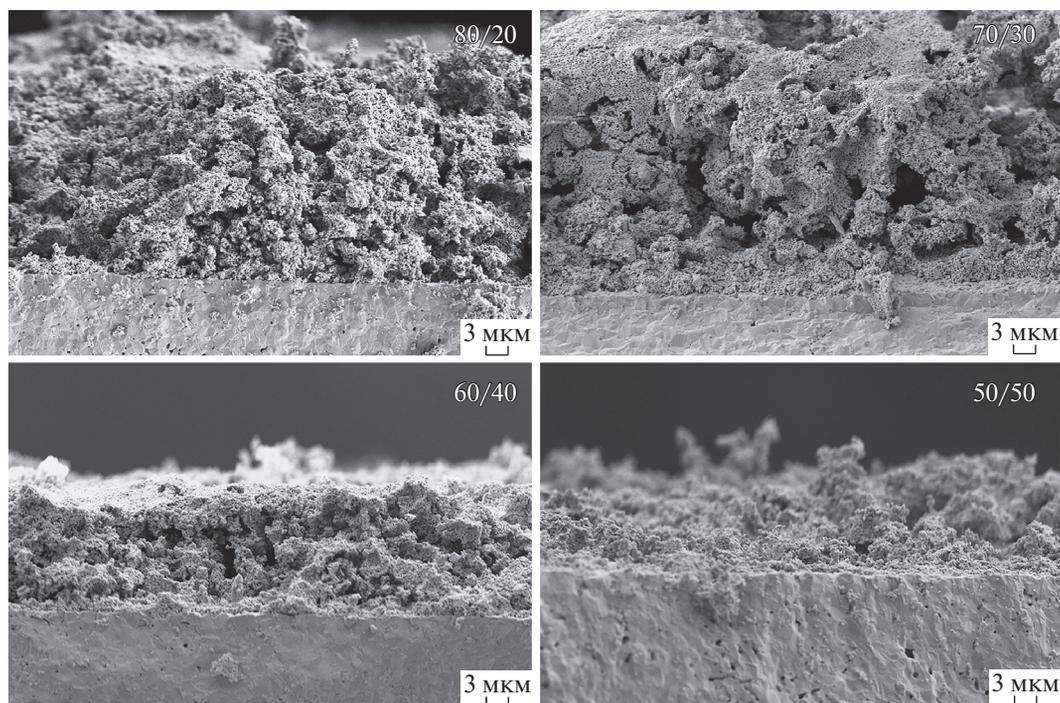


Рис. 2. РЭМ-изображения поперечного сечения пористого слоя GDC, нанесенного методом трафаретной печати на поверхность плотноспеченного твердого электролита GDC, при различном соотношении твердый электролит GDC/порообразователь (соотношение указано в правом верхнем углу РЭМ-изображений).

равномерным по толщине. Вместе с тем он характеризуется хорошим контактом с поверхностью пористого слоя GDC. Согласно полученным данным толщина слоя PLCO составляла 20 ± 2 мкм. РЭМ-изображение пористого слоя GDC после проведения процедуры инфильтрационного введения Pr_6O_{11} представлено на рис. 3б. Видно, что фаза электроактивной добавки однородно покрывает внутренний объем пористого слоя GDC, при этом нанометровые частицы Pr_6O_{11} образуют на поверхности GDC связанную структуру.

На рис. 4 представлены типичные импедансные спектры для электрода PLCO, сформированного на поверхности пористого слоя GDC, модифицированного наночастицами Pr_6O_{11} , в зависимости от содержания порообразователя, использованного для формирования пористого слоя. Для удобства сравнения приведенных спектров в них была проведена компенсация сопротивления электролита, определяемого по величине высокочастотной отсечки на действительную ось сопротивлений. Общее поляризационное сопротивление R_{η} электрода рассчитывали, исходя из разницы между низко- и высокочастотной отсечками импедансного спектра на действительную ось сопротивлений и с учетом нормирования на площадь

электрода. Из рисунка видно, что при содержании порообразователя 20–30 мас. % достигается минимум величины R_{η} . В случае дальнейшего увеличения содержания порообразователя наблюдается постепенное повышение величины поляризационного сопротивления. Согласно данным РЭМ, такое поведение, по-видимому, связано со снижением удельной площади поверхности формируемого пористого слоя GDC вследствие уменьшения его толщины (табл. 1). В результате проведения последующей процедуры инфильтрации Pr_6O_{11} получающийся электрод, по всей видимости, обладает меньшей концентрацией электрокаталитически активных центров, участвующих в реакции восстановления кислорода.

На рис. 5 приведены температурные зависимости общего поляризационного сопротивления электрода PLCO, сформированного на поверхности пористого слоя GDC, модифицированного инфильтрацией Pr_6O_{11} . Полученные зависимости линейны во всем исследованном интервале температур и демонстрируют термоактивационный характер. Сравнение электрохимической активности электрода PLCO [23], нанесенного на твердоэлектролитную мембрану GDC без использования пористого подслоя, с его аналогами, в которых использован пористый подслой GDC,

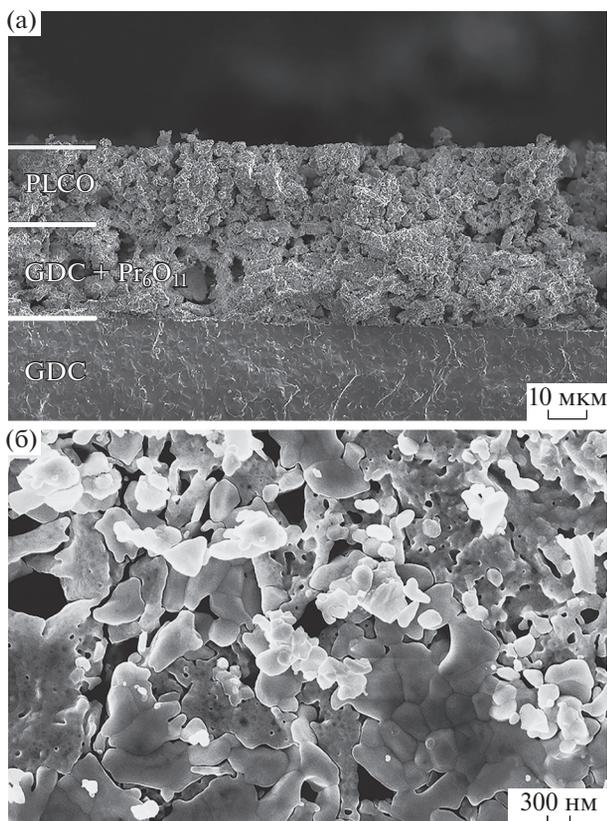


Рис. 3. (а) РЭМ-изображение поперечного сечения границы электрод PLCO/пористый слой GDC, модифицированный инфильтрацией Pr_6O_{11} /электролит GDC (для формирования пористого слоя использовано соотношение GDC/порообразователь, равное 80/20); (б) РЭМ-изображение поперечного сечения пористого слоя GDC после пропитки раствором нитрата празеодима и последующей термической обработки при 500°C в течение 20 мин (темные контрастные области – GDC, светлые контрастные области – Pr_6O_{11}).

модифицированный инфильтрацией Pr_6O_{11} , показывает, что введение активатора обеспечивает снижение R_{η} на порядок величины. Вместе с тем уменьшается также величина кажущейся энергии

активации (E_a) от 1.55 эВ (немодифицированный электрод) до 1.11 эВ (модифицированный электрод при соотношении GDC/порообразователь, равном 80/20). С точки зрения достижения наибольшей электрохимической активности границы электрод/электролит при прочих равных условиях наиболее перспективным является формирование пористого слоя GDC с использованием соотношения GDC/порообразователь, равным 70/30 и 80/20. Такое поведение обусловлено, по-видимому, близкой морфологией пористого слоя GDC, формируемого методом трафаретной печати на поверхности твердого электролита. Таким образом, подход, связанный с формированием буферного пористого слоя GDC между плотно спеченным твердым электролитом GDC и катодным слоем PLCO и последующей инфильтрацией в его внутренний объем оксида празеодима, является перспективным с точки зрения повышения эффективности катода ТОТЭ и адаптации его к условиям работы в интервале средних температур $500\text{--}800^\circ\text{C}$. Применительно к катоду PLCO при таком способе формирования границы электрод/электролит была достигнута величина R_{η} , равная 0.16 Ом см^2 при температуре 650°C на воздухе (соотношение GDC/порообразователь 70/30 и 80/20).

Для оценки полученных результатов проведено их сопоставление с литературными данными для электрохимических катодных систем с различными инфильтрантами в пористом твердотельном электролитном субстрате на основе допированного диоксида церия [11, 27–31]. В табл. 2 приведено сравнение полученных величин R_{η} для катода на основе PLCO с литературными данными для наиболее известных и перспективных на данный момент катодных материалов при 600°C на воздухе. Выбор этой температуры для сравнения обусловлен тем, что в большинстве цитируемых работ только для нее имеются данные для каждого материала. Можно видеть, что получен-

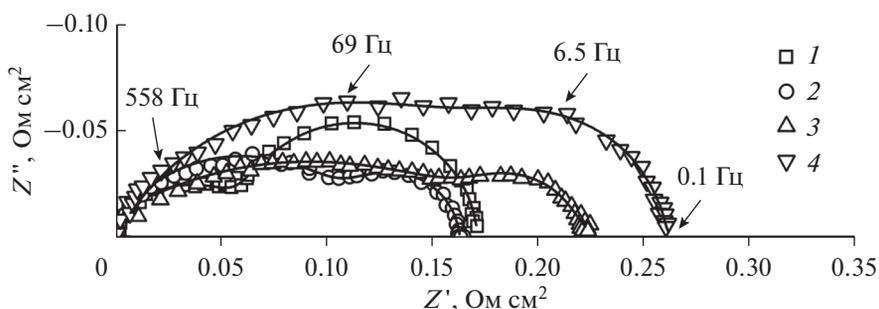


Рис. 4. Спектры электродного импеданса границы PLCO/пористый слой GDC(Pr_6O_{11})/GDC при $655 \pm 2^\circ\text{C}$ на воздухе в зависимости от содержания порообразователя, использованного для формирования пористого слоя GDC (соотношение GDC/порообразователь: 1 – 80/20; 2 – 70/30; 3 – 60/40; 4 – 50/50).

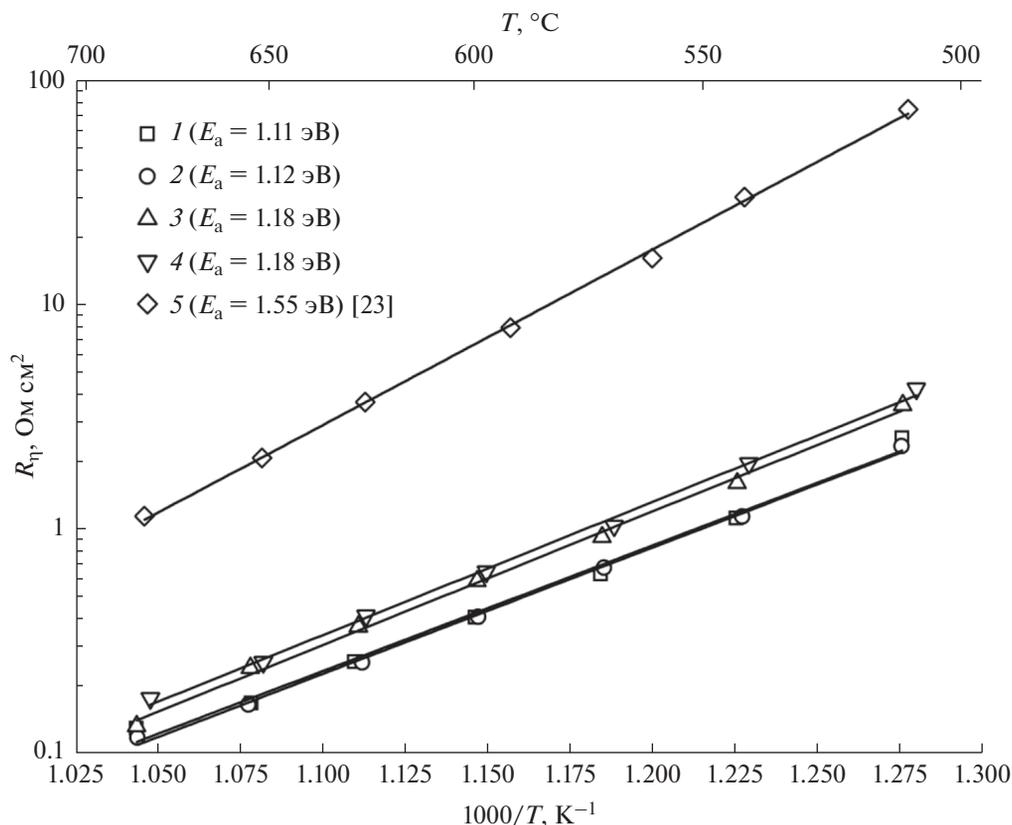


Рис. 5. Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления R_{η} электрода PLCO, сформированного на поверхности пористого слоя GDC, модифицированного инфильтрацией Pr_6O_{11} (соотношение GDC/порообразователь: 1 – 80/20; 2 – 70/30; 3 – 60/40; 4 – 50/50). В качестве сравнения приведены данные для электрода PLCO, нанесенного на твердоэлектролитную мембрану GDC без использования пористого подслоя (5) [23].

ные в нашей работе электрохимические характеристики сопоставимы с данными для других перспективных катодных систем. Однако в силу того, что в каждой из приведенных работ методики формирования катода, а также способы измерения электрохимических характеристик различаются

(например, большинство исследователей используют в качестве токосъемного слоя проводящие пасты на основе платины или серебра, что может завышать истинные электрохимические характеристики электрода), то можно провести только оценочный анализ электрохимических свойств.

Таблица 2. Величины поляризационного сопротивления R_{η} при 600°C на воздухе различных катодных материалов, сформированных методом инфильтрационного введения солевых прекурсоров в пористый субстрат на основе твердого электролита CeO_2

Пористый слой	Инфильтрант	Токосъемный слой	R_{η} , Ом см ²	Ссылка
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	Pr_6O_{11}	PLCO	0.41	Полученный результат
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$	Платиновая паста	0.30	[27]
$\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{1.9}$	$\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$	Серебряная паста	0.10	[28]
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)	LSCF + золотая паста	0.24	[29]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	Серебряная паста	0.19	[30]
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$	0.08	[31]
	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$		0.15	[11]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика создания многослойного катода ТОТЭ за счет формирования на поверхности твердого электролита GDC пористой структуры идентичного состава, внедрения в поры электрокатализатора Pr_6O_{11} и последующего нанесения токоъемного слоя с внешней стороны модифицированной поверхности GDC. Изучено влияние соотношения исходных компонентов (GDC и порообразователь) на морфологию формируемого пористого слоя и показано, что наибольшую перспективу с точки зрения формируемой микроструктуры представляет содержание порообразователя от 20 до 40 мас. %. Исследовано влияние морфологии пористого слоя GDC, модифицированного инфильтрационным введением добавки Pr_6O_{11} , на электрохимическую активность многослойного электрода на основе PLCO и показано, что оптимальным соотношением GDC/порообразователь, позволяющим достичь максимума электрохимической производительности электрода в РВК, является интервал от 80/20 до 70/30 мас. %. Применение такого подхода позволяет провести активацию реакции восстановления кислорода и снизить величину поляризационного сопротивления электрода на порядок величины по сравнению с характеристиками аналогичного электрода, нанесенного на твердоэлектролитную мембрану GDC без использования пористого подслоя. Достигнутая величина R_{η} при этом составила 0.16 Ом см² при 650°C на воздухе. Таким образом, предложенный способ создания катода на основе PLCO с многослойной структурой представляет собой эффективный подход, обеспечивающий достижение высокой электрохимической активности электрода в РВК в интервале средних температур функционирования ТОТЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 20-08-00454). Синтез материалов выполнен в рамках темы государственного задания ИПХФ РАН № 0089-2019-0007 (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5). Исследования методом РЭМ проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Connor, P.A., Yue, X., Savaniu, C.D., Price, R., Triantafyllou, G., Cassidy, M., Kerherve, G., Payne, D.J.,

Maher, R.C., Cohen, L.F., Tomov, R.I., Glowacki, B.A., Kumar, R.V., and Irvine J.T.S., Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, p. 1800120.

2. Cassidy, M., Trends in the processing and manufacture of solid oxide fuel cells, *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.*, 2017. vol. 6, p. e248.
3. Abdalla, A.M., Hossain, S., Azad, A.T., Petra, P.M.I., Begum, F., Eriksson, S.G., and Azad, A.K., Nanomaterials for solid oxide fuel cells: a review, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2018, vol. 82, p. 353.
4. Gao, Z., Mogni, L.V., Miller, E.C., Railsback, J.G., and Barnett, S.A., A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 1602.
5. Kilner, J.A. and Burriel, M., Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2014, vol. 44, p. 365.
6. Chrzan, A., Karczewski, J., Gazda, M., Szymczewska, D., and Jasinski, P., $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen electrodes for solid oxide cells prepared by polymer precursor and nitrates solution infiltration into gadolinium doped ceria backbone, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 37, p. 3559.
7. Giuliano, A., Carpanese, M.P., Clematis, D., Boaro, M., Pappacena, A., Deganello, F., Liotta, L.F., and Barbucchia, A., Infiltration, overpotential and ageing effects on cathodes for solid oxide fuel cells: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ versus $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. F3114.
8. Ding, D., Li, X., Lai, S.Y., Gerdes, K., and Liu, M., Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 552.
9. Yoon, K.J., Biswas, M., Kim, H., Park, M., Hong, J., Kim, H., Son, J., Lee, J., Kim, B., and Lee, H., Nanotailoring of infiltrated catalysts for high-temperature solid oxide regenerative fuel cells, *Nano Energy*, 2017, vol. 36, p. 9.
10. Chrzan, A., Ovtar, S., Jasinski, P., Chen, M., and Hauch, A., High performance $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.4$ to 0.7) infiltrated oxygen electrodes for reversible solid oxide cells, *J. Power Sources*, 2017, vol. 353, p. 67.
11. Nicollet, C., Flura, A., Vibhu, V., Rougier, A., Bassat, J.M., and Grenier, J.C., $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ infiltrated into gadolinium doped ceria as novel solid oxide fuel cell cathodes: Electrochemical performance and impedance modeling, *J. Power Sources*, 2015, vol. 294, p. 473.
12. Railsback, J.G., Gao, Z., and Barnett, S.A., Oxygen electrode characteristics of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -infiltrated porous $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 274, p. 134.
13. Taguchi, H., Chiba, R., Komatsu, T., Orui, H., Watanabe, K., and Hayashi, K., LNF SOFC cathodes with active layer using Pr_6O_{11} or Pr-doped CeO_2 , *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, p. 768.
14. Вшивкова, А.И., Горелов, В.П. Активация кислородной реакции пленкой оксида празеодима на платиновом электроде в контакте с электролитом YSZ. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 549. [Vshivkova, A.I. and Gorelov, V.P., Activation of oxygen reaction by praseodymium oxide film on platinum electrode in contact with

- YSZ electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 488.]
15. Ding, X., Zhu, W., Hua, G., Li, J., and Wu, Z., Enhanced oxygen reduction activity on surface-decorated perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{FeO}_3$ cathode for solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 163, p. 204.
 16. Navarrete, L., Solis, C., and Serra, J.M., Boosting the oxygen reduction reaction mechanisms in IT-SOFC cathodes by catalytic functionalization, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 16440.
 17. Lyskov, N.V., Kaluzhskikh, M.S., Leonova, L.S., Mazo, G.N., Istomin, S.Ya., and Antipov, E.V., Electrochemical characterization of Pr_2CuO_4 cathode for IT-SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 18357.
 18. Sun, C., Li, Q., Sun, L., Zhao, H., and Huo, L., Characterization and electrochemical performances of Pr_2CuO_4 as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Mat. Res. Bull.*, 2014, vol. 53, p. 65.
 19. Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Petukhov, D.I., and Mazo, G.N., Electrochemical characterization of $\text{Pr}_2\text{CuO}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compounds*, 2014, vol. 605, p. 89.
 20. Mazo, G.N., Kazakov, S.M., Kolchina, L.M., Istomin, S.Ya., Antipov, E.V., Lyskov, N.V., Galin, M.Z., Leonova, L.S., Fedotov, Yu.S., Bredikhin, S.I., Liu, Yi, Svensson, G., and Shen, Z., Influence of structural arrangement of R_2O_2 slabs of layered cuprates on high-temperature properties important for application in IT-SOFC, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 257, p. 67.
 21. Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Kazakov, S.M., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., Drastic change of electrical conductivity in Pr_2CuO_4 by isovalent La doping, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 91993.
 22. Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Kuznetsov, A.N., Kazakov, S.M., Galin, M.Z., Meledin, A., Abakumov, A.M., Bredikhin, S.I., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., Evaluation of Ce-doped Pr_2CuO_4 for potential application as a cathode material for solid oxide fuel cells, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 101029.
 23. Lyskov, N.V., Kolchina, L.M., Galin, M.Z., and Mazo, G.N., Development of lanthanum-doped praseodymium cuprates as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 319, p. 156–161.
 24. Khandale, A.P., Pahune, B.S., Bhoga, S.S., Kumar, R.V., and Tomov, R., Development of $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ mixed ion-electron conducting system as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 15417.
 25. Hayashi, H., Kanoh, M., Quan, C.J., Inaba, H., Wang, S., Dokiya, M., and Tagawa, H., Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, p. 227.
 26. Jiang, S. and Wang, W., Fabrication and performance of GDC-impregnated $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. A1398.
 27. Zhao, F., Peng, R., and Xia, C., LSC-based electrode with high durability for IT-SOFCs, *Fuel Cells Bull.*, 2008, vol. 2008, p. 12.
 28. Ren, Y., Cheng, Y., Gorte, R.J., and Huang, K., Toward stabilizing Co_3O_4 nanoparticles as an oxygen reduction reaction catalyst for intermediate-temperature SOFCs, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. F3001.
 29. Shah, M. and Barnett, S.A. Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ into Gd-Doped Ceria, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, p. 2059.
 30. Nicholas, J.D. and Barnett, S.A., Measurements and modeling of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ SOFC cathodes produced using infiltrate solution additives, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. B536.
 31. Nicolle, C., Flura, A., Vibhu, V., Fourcade, S., Rougier, A., Bassat, J.M., and Grenier, J.C., Preparation and characterization of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ infiltrated into Gd-doped ceria as SOFC cathode, *J. Solid State Electrochem.*, 2016, vol. 20, p. 2071.

УДК 544.354-128+544.623.032.73+538.9

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПЭГ 1500–LiTFSI¹

© 2021 г. М. М. Гафуров^{a, *}, М. А. Ахмедов^{a, **}, С. И. Сулейманов^{a, ***}, А. М. Амиров^a,
К. Ш. Рабаданов^a, М. Б. Агаев^a, З. Ю. Кубатаев^a

^aАналитический центр коллективного пользования ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

*e-mail: malik52@mail.ru

**e-mail: muhamadahmedov@mail.ru

***e-mail: s.sagim.i@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.03.2021 г.

После доработки 26.05.2021 г.

Принята к публикации 04.06.2021 г.

В настоящей работе методами спектроскопии электрохимического импеданса и дифференциально-термического анализа изучены тепловые эффекты, диэлектрические свойства литий-ионного полимерного электролита – полиэтиленгликоль (ПЭГ 1500)–бис(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI) при различных мольных соотношениях соли в полимере. Показано, что сложная форма “конечного” диффузионного импеданса электролитной системы ПЭГ 1500–LiTFSI при 293 и 343 К может быть обусловлена наложением двух процессов, протекающих одновременно в приэлектродном слое (SEI) и на границе двойного электрического слоя (ДЭС). Обнаружено, что полученные значения коэффициентов диффузии не вписываются в существующую модель Аррениуса для описания механизма переноса ионов лития в полимерной матрице ПЭГ. Установлено, что с увеличением концентрации LiTFSI в ПЭГ 1500 происходит уменьшение времени диэлектрической релаксации. Предположено, что в системе ПЭГ 1500–LiTFSI увеличение ионной проводимости с увеличением температуры до 343 К происходит за счет волновых флуктуаций иона лития и движения полимерной матрицы ПЭГ 1500.

Ключевые слова: литий-ионный полимерный электролит, полиэтиленгликоль, тепловой эффект, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0424857021110049

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день весьма актуальны исследования свойств полимерных электролитов, обладающих хорошей проводимостью, электрохимической стабильностью, низкой воспламеняемостью и позволяющих создавать безопасные твердотельные устройства с любой удобной формой, геометрией, размерами и др. [1–4]. Данные исследования необходимы как для установления фундаментальных закономерностей формирования транспортных свойств полимерных систем, так и для их практического использования в различных электрохимических устройствах [5–10].

Исследуемый объект данной работы относится к классу литий-ионпроводящих полимерных электролитов (ПЭ) на основе полимерной матрицы – полиэтиленгликоля (ПЭГ) или полиэтиленоксида (ПЭО) и литиевой соли – бис(трифторметансульфонил)имида лития (LiTFSI). Преимуществом использования литиевой соли LiTFSI является сочетание таких свойств, как хорошая растворимость (без растворителя) в полимерной матрице, высокая ионная проводимость, термическая и электрохимическая стабильность [11–15]. Использование в качестве полимерной матрицы ПЭГ или ПЭО обусловлено способностью кислородных групп (О) полимерной матрицы образовывать с ионом лития (Li⁺) комплексы типа электрон-дырочных пар, характеризующиеся низкой температурой стеклования, аморфностью и гибкостью полимерной цепи [16]; в то же время известными недостатками данной системы является ее хрупкость и невысокая термическая стабильность [6, 17].

Однако, несмотря на приведенные выше недостатки, во многих странах продолжают научные исследования Li⁺ полимерных электролитов [18–28] и катодных материалов [29–32], в которых в качестве полимерной матрицы используется ПЭГ/ПЭО.

Авторами [33] при сравнении свойств низкомолекулярного ПЭГ (M ≈ 550), полиэтиленгли-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11.–07.12.2020.

коля монометилового эфира (ПЭГМЭ) и полиэтиленгликоля диметилового эфира (ПЭГДМЭ) было обнаружено, что в присутствии LiTFSI увеличиваются коэффициенты самодиффузии как для катионов Li^+ , так и для имид-анионов TFSI $^-$. При исследовании реологических и ионно-транспортных свойств в фторсульфонимид-ионных полиэфирных расплавленных электролитах [34] было установлено, что сегментальные движения концевых групп в ПЭО в случае прыжкового механизма для иона Li^+ менее выражены, чем в низкомолекулярном ПЭГ. По мнению авторов [34], это может быть связано с малыми размерами доступного свободного объема при сегментальном движении концевых групп ПЭО. В работе [35] на основании данных электрометрии и термического анализа было выявлено, что механизм переноса ионов Li^+ с увеличением концентрации соли в электролитной системе ПЭГ 1500–LiTFSI имеет сложный характер. Одновременно исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и квантово-химического моделирования показали, что в системе ПЭГ 1500–LiTFSI с увеличением концентрации соли в полимере сольватация анионов TFSI $^-$ ионами Li^+ в LiTFSILi $^+$ является энергетически менее выгодной и маловероятной. Важно отметить, что перенос ионов в Li^+ -полимерных электролитах изучается около полувека, однако особенности миграции ионов лития в полимерной матрице ПЭГ/ПЭО и сам механизм ионной проводимости в ней до сих пор не нашли однозначного описания [36].

Из вышеизложенного следует, что для оценки более точного механизма ионного переноса в полимерной матрице ПЭГ/ПЭО необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований по изучению электрофизических свойств электролитной системы ПЭГ/ПЭО-литиевая соль. В данной работе методами дифференциально-термического анализа и спектроскопии электрохимического импеданса были исследованы некоторые электро-теплофизические свойства системы полиэтиленгликоль (ПЭГ 1500)–бис(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI) при температурах 293 и 343 К и концентрациях соли 0.005–1.0 М.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления полимерных электролитов был использован полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1500 (Acros Organic) и бис-(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI) (Sigma Aldrich).

Методика приготовления образцов. Все работы при подготовке исследуемых систем проводились в сухом перчаточном боксе, в инертной атмосфере

аргона особой чистоты (99.9999 мас. %). Исходная полимерная матрица ПЭГ 1500 содержала в своем составе 1 мас. % примесь воды. Поэтому полимер предварительно в течение суток высушивали в вакууме при температуре 353 К и остаточном давлении 10^{-3} Па. Соль LiTFSI обезвоживали в течение суток путем нагрева и откачки в вакууме при температуре 423 К. Далее высушенные вещества переносили в перчаточный вакуумный бокс (Plas-Labs, США), где на аналитических весах (Ohaus, Швейцария) взвешивали точную навеску соли LiTFSI и смешивали с точно отмеренным объемом расплавленного полимера ПЭГ 1500 (при $T = 343\text{--}348$ К) до образования гомогенного раствора. Полученный раствор вновь помещался в вакуумный сушильный шкаф при температуре 353 К и остаточном давлении 10^{-3} Па на не менее 6 ч. Полноту удаления воды из исследуемых образцов контролировали методом термogrавиметрии. Далее были приготовлены 7 образцов, соответствующие мольному соотношению [EO] и [Li]: 200 : 1 (1); 100 : 1 (2); 40 : 1 (3); 20 : 1 (4); 10 : 1 (5); 4 : 1 (6); 2 : 1 (7).

Методы исследования. Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился на приборе STA 449 F3 Jupiter (“NETZSCH”, Германия) от комнатной температуры (293 К) при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона в алундовых тиглях. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы “NETZSCH”. Температура плавления исследуемой системы определялась по точкам минимума на кривых ДТА (по температуре пика фазового перехода).

Исследование электрохимического импеданса проводили с помощью RLC-измерителя E7-20 (“МНИПИ”, Беларусь) в интервале температур 298–373 К с использованием двухзондовой ячейки с обратимыми литиевыми электродами, площадью 0.25 см 2 , расположенными на расстоянии 0.4 см друг от друга. Значения сопротивления были получены в частотном диапазоне от 25 Гц до 1 МГц с амплитудой прикладываемого сигнала от 0.04 до 1 В. Расчет полученных годографов проводили графоаналитическим методом, подбирая соответствующую эквивалентную схему при помощи программы ZSim 3.20 (Echem Software, США).

Расчетные формулы. Значения активного Z' и мнимой части Z'' импеданса как по сопротивлению (R), так и по диэлектрической проницаемости (ϵ) связаны между собой через тангенс угла наклона $\text{tg}\delta$ соотношением:

$$\text{tg}\delta = \frac{Z'}{Z''} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\omega\tau_1\delta}{1 + \omega^2\tau_1^2\delta^2}, \quad (1)$$

где δ – угол потерь, определяется как отношение квадратов круговых частот ω_1^2/ω_2^2 ; ω_1 – частота при Z'' (макс), ω_2 – частота при Z'' (мин). Значения времен релаксации, соответствующие максимуму по Z'' (τ_1 , с) и минимуму по Z'' (τ_2 , с) оценивали графическим способом [37]. Длину волны Дебая (λ_D) и величину коэффициента диффузии (D , см²/с) определяли, используя соотношения (2)–(4)

$$\tau_1 = \tau_2 \sqrt{\delta}; \tag{2}$$

$$\lambda_D = \frac{d}{\delta}; \tag{3}$$

$$D = \frac{d^2 \omega_2}{\delta^2}; \tag{4}$$

где d – половина толщины слоя электролита, см; l_D – протяженность длины диффузии, см [37, 38]. Далее из значения D по уравнениям (5)–(8) были определены время релаксации диффузии (τ_D , с), время жизни исследуемой системы (τ_s , с), коэффициенты подвижности (μ , м²/(В с)) и концентрации подвижных носителей заряда (n , м⁻³).

$$\tau_D = \frac{l_D^2}{3D}; \tag{5}$$

$$\tau_s = \frac{l_D^2}{D}; \tag{6}$$

$$\mu = \frac{eD}{kT}; \tag{7}$$

$$n = \frac{2d}{SR_e \mu e} = \frac{\sigma_e k T}{De^2}, \tag{8}$$

где e – заряд электрона (1.6×10^{-19} Кл); k – постоянная Больцмана (1.38×10^{-23} Дж/К); T – абсолютная температура, К; S – площадь поперечного сечения электролита, см²; R_e – удельное сопротивление электролита, Ом; σ_e – удельная ионная проводимость электролита, См/см [37–41].

Значения длины волны де Бройля для иона лития (λ_{Li^+} , м) и энергия активации (E_{Li^+} , эВ) оценивались, используя уравнения (9) и (10):

$$\lambda_{Li^+} = \frac{h}{m_{Li^+} \mu_{Li^+}} \sqrt{1 - \frac{\mu_{Li^+}}{c^2}}; \tag{9}$$

$$E_{Li^+} = \frac{h^2}{m_{Li^+} \lambda_{Li^+}^2} = \frac{0.153}{\lambda_{Li^+}^2 \times 10^{-10}}; \tag{10}$$

где h – постоянная Планка (6.626×10^{-34} Дж с); c – скорость света; μ_{Li^+} – коэффициент подвижности иона лития, м²/(В с); m_{Li^+} – абсолютная масса иона лития, кг [36].

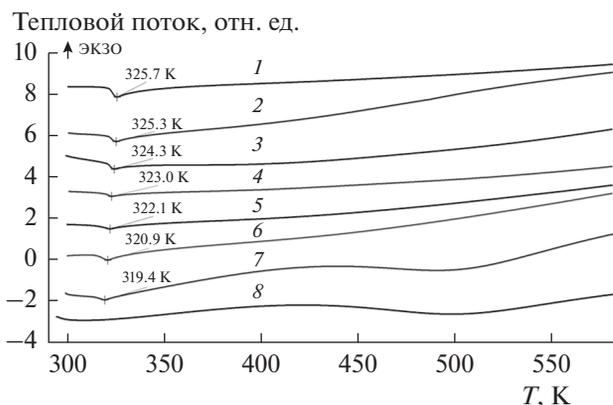


Рис. 1. ДТА-кривые ПЭГ 1500 (1) и ПЭГ 1500–LiTFSI (2–8) при мольном соотношении [EO]:[Li]: 200:1 (2); 100:1 (3); 40:1 (4); 20:1 (5); 10:1 (6); 4:1 (7); 2:1 (8).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных рис. 1 видно, что в системе ПЭГ 1500–LiTFSI температура фазового перехода (плавления) и энтальпия плавления (площадь под пиком фазового перехода на кривой ДТА) уменьшаются по сравнению с чистым полимером. С ростом концентрации соли до величин мольных соотношений [EO]:[Li] = 40:1 и более проявление плавления системы ПЭГ 1500–LiTFSI на кривых ДТА носит сильно “размытый” характер и при достижении максимальных значений концентрации соли в полимере (рис. 1, кривая 8) определить температуру плавления системы из результатов термического анализа не представляется возможным. Поэтому точка минимума плавления системы ПЭГ 1500–LiTFSI, представленная на фазовой диаграмме (рис. 2), была установлена визуальным методом в соответствии с ГОСТ 21553–76.

В ходе проведения ДТА-измерений было также обнаружено, что время восстановления исходного твердофазного состояния системы ПЭГ 1500–LiTFSI при ее охлаждении из расплавленного состояния имеет тенденцию к уменьшению с ростом концентрации соли в полимерной матрице в диапазоне от 80 до 15 мин.

Представленная на рис. 2 фазовая диаграмма плавкости указывает на то, что минимальные значения температуры плавления системы ПЭГ 1500–LiTFSI наблюдаются при содержании 0.43 мол. доли соли в полимере.

Параметры зависимости удельной ионной проводимости (σ , См/см) от температуры ($1000/T$, К⁻¹) для системы ПЭГ 1500–LiTFSI (рис. 3) были построены при частоте 0.5 МГц. Наличие твердой и жидкой фазы в диапазоне температур (293–323 и 343–373 К) на рис. 3 отражается в виде двух температурных соответствующих участков. Важно отметить, что область излома

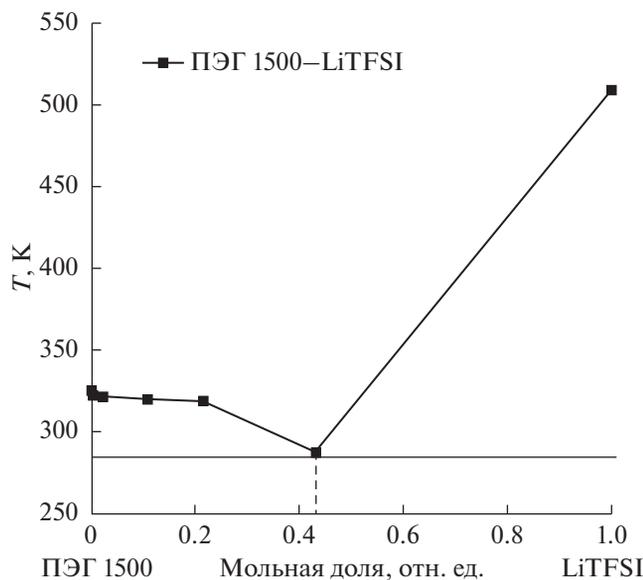


Рис. 2. Фазовая диаграмма плавления для системы ПЭГ 1500–LiTFSI.

кривых на рис. 3 совпадает с температурой плавления по данным термического анализа (рис. 1). На основе данных прямолинейных участков (рис. 3), подчиняющихся уравнению Аррениуса, было предположено, что перенос ионов Li^+ в твердой кристаллической матрице ПЭГ 1500 в диапазоне температур (293–323 К) может протекать через простой прыжковый механизм, тогда как при переходе системы ПЭГ 1500–LiTFSI в жидкое (аморфное) состояние (333–373 К) необходимо учитывать движение полимерной цепи. Следует отметить, что угол наклона кривых зависимости $\lg(\sigma) - 1000/T$ в зависимости от концентрации соли в ПЭГ 1500 имеет разный характер, что может указывать на различие в подвижностях ионов в исследуемой системе.

Полученные экспериментальные значения энергий активации (табл. 1) демонстрируют нелинейный характер, что также указывает на раз-

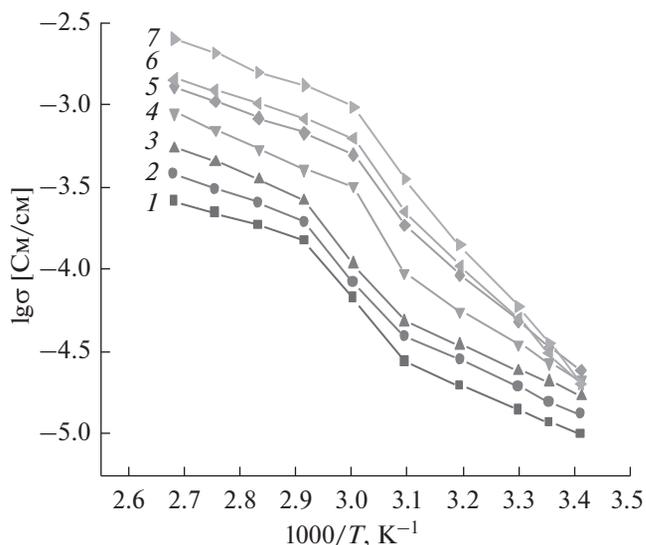


Рис. 3. Зависимость удельной ионной проводимости от температуры в системах ПЭГ 1500–LiTFSI при мольном соотношении [EO] : [Li]: 200 : 1 (1); 100 : 1 (2); 40 : 1 (3); 20 : 1 (4); 10 : 1 (5); 4 : 1 (6); 2 : 1 (7).

личие механизмов переноса ионов Li^+ в двух температурных участках (293–323 и 343–373 К). С ростом концентрации соли LiTFSI в полимере в интервале температур 293–323 К происходит увеличение энергии активации. Это, возможно, связано с тем, что усиливается межмолекулярное взаимодействие.

Следует отметить, что полученные невысокие значения энергии активации и высокие значения удельной ионной проводимости хорошо согласуются с приведенными ранее в литературе данными [33, 34, 40].

Зависимость удельной ионной проводимости от молярной концентрации LiTFSI (рис. 4) в полимерной матрице ПЭГ 1500 при двух значениях температуры (303 и 343 К) имеет линейный характер, а по абсолютным величинам различаются примерно на порядок.

Таблица 1. Параметры энергии активации и удельной ионной проводимости, определенные в электролитной системе ПЭГ 1500–LiTFSI

Мольное отношение [EO] : [Li]	ΔT , К	E_a , эВ	σ_{ac} , 10^{-5} См/см	ΔT , К	E_a , эВ	σ_{ac} , 10^{-4} См/см
200 : 1	293–323	0.27 ± 0.01	1.85	343–373	0.20 ± 0.04	2.13
100 : 1		0.28 ± 0.02	2.01		0.24 ± 0.05	3.79
40 : 1		0.30 ± 0.03	2.53		0.27 ± 0.06	4.13
20 : 1		333–373	0.40 ± 0.06	4.27	0.28 ± 0.04	6.16
10 : 1			0.55 ± 0.05	5.21	0.24 ± 0.03	8.89
4 : 1	293–333	0.65 ± 0.07	13.70	343–373	0.22 ± 0.04	12.39
2 : 1		0.77 ± 0.08	23.72		0.25 ± 0.04	18.91

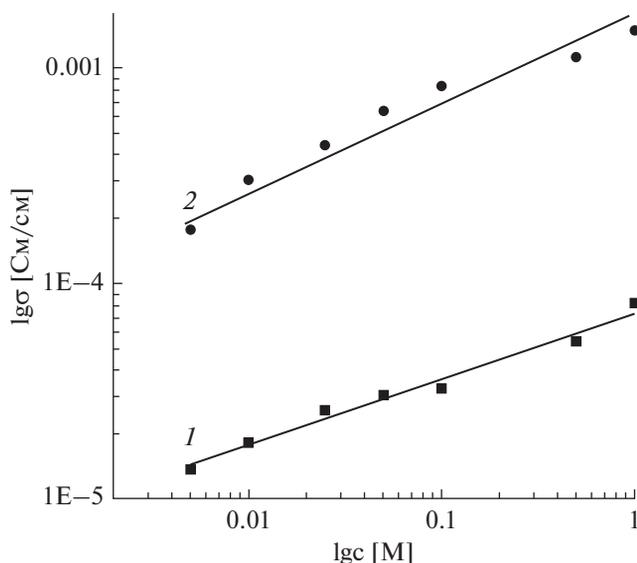


Рис. 4. Зависимость удельной ионной проводимости от молярной концентрации в электролитной системе ПЭГ 1500–LiTFSI при 303 К (1) и 343 К (2).

Представленные спектры (годографы) электрохимического импеданса системы ПЭГ 1500–LiTFSI для двух температурных участков – 303 К (рис. 5) и 343 К (рис. 6) имеют сложную форму. Предполагается, что сложная форма годографа “конечного” диффузионного импеданса (рис. 5а) может быть обусловлена определенными диффузионными ограничениями миграции ионов лития в твердой кристаллической матрице ПЭГ 1500 на границе двойного электрического слоя (ДЭС) и приэлектродном слое (SEI). Важно отметить, что наличие приэлектродного слоя (SEI) обнаруживается также и в случае плавления системы ПЭГ 1500–LiTFSI (рис. 6а). Из данных рис. 5а видно, что наблюдаемый рост ионной проводимости на спектрах импеданса с увеличением концентрации соли в полимерной матрице ПЭГ 1500 выражается в виде уменьшения форм полуокружностей “конечного” диффузионного импеданса. После достижения температуры плавления при 343 К годографы электрохимического импеданса (рис. 6а) существенно изменяются, приобретая вид годографов полубесконечной диффузии с элементом Варбурга. Значительные изменения спектров импеданса и увеличение ионной проводимости обусловлены фазовым переходом системы ПЭГ 1500–LiTFSI из кристаллического (твердого) в аморфное (жидкое) состояние. Заметные структурные преобразования в виде увеличения угла потерь и значительного смещения сдвига фаз в диапазоне 25 Гц до 500 кГц также отражаются при сравнении рис. 5б и 6б, что может говорить о более высоких значениях времен релаксаций системы.

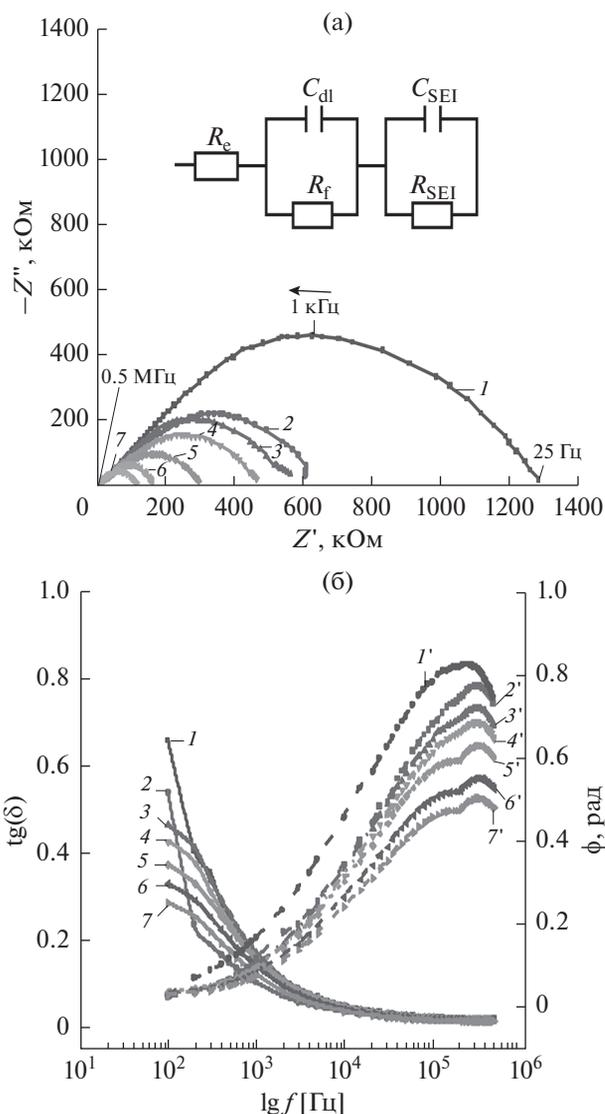


Рис. 5. Годографы электролитной системы ПЭГ 1500–LiTFSI: (а) в координатах Найквиста, (б) зависимость тангенса угла потерь от частоты (1–7) и сдвига фаз от частоты (1'–7') в координатах Бode при мольном соотношении [EO] : [Li]: 200 : 1 (1); 100 : 1 (2); 40 : 1 (3); 20 : 1 (4); 10 : 1 (5); 4 : 1 (6); 2 : 1 (7) при температуре 303 К.

В табл. 2 и 4 приведены удельные значения R_e , R_{SEI} , $R_{об}$, R_f , C_{dl} , C_{SEI} , ϵ_{SEI} , ϵ , полученные в результате анализа эквивалентных спектров импеданса для системы ПЭГ 1500–LiTFSI при 293 и 343 К с использованием программы ZSim 3.20.

Как видно из данных электрофизических свойств при 343 К (табл. 4 и 5) в сравнении с данными, полученными при 293 К (табл. 2 и 3), в зависимости от концентрации соли в полимере наблюдаются значительные изменения: происходит увеличение ионной проводимости, времени релаксации, константы скорости (тока обмена) и

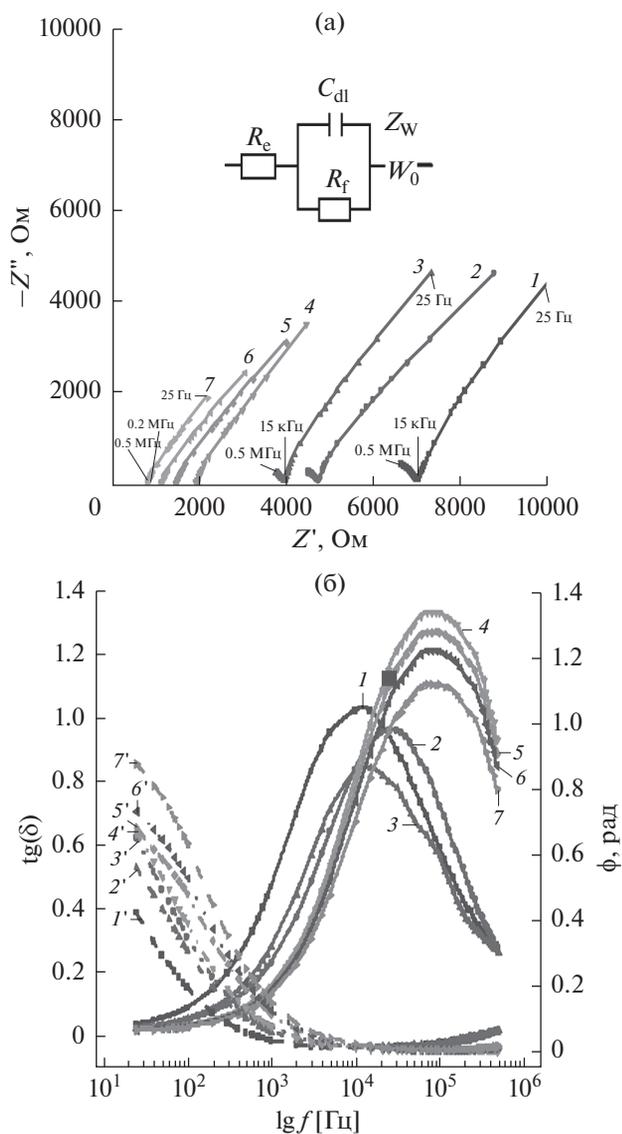


Рис. 6. Годографы электролитной системы ПЭГ 1500–LiTFSI: (а) в координатах Найквиста, (б) зависимость тангенса угла потерь от частоты (1–7) и сдвига фаз от частоты (1'–7') в координатах Бode при мольном соотношении [EO] : [Li]: 200 : 1 (1); 100 : 1 (2); 40 : 1 (3); 20 : 1 (4); 10 : 1 (5); 4 : 1 (6); 2 : 1 (7) при температуре 343 К.

концентрации подвижных носителей заряда, что можно объяснить плавлением матрицы ПЭГ 1500 и переходом от твердого к жидкому агрегатному состоянию. Необходимо также отметить, что уменьшение времени релаксации полимерной матрицы существенно влияет на уменьшение сопротивления электролитной системы ПЭГ 1500–LiTFSI при различных температурах (293 и 343 К). При этом следует иметь в виду, что и значения подвижности и скорости диффузии ионов Li^+ и TFSI^- в системе ПЭГ 1500–LiTFSI уменьшаются.

Таким образом, невысокие значения коэффициента диффузии (табл. 3 и 5) не совсем вписываются в существующую модель уравнения Аррениуса для объяснения причин механизма переноса ионов лития и роста ионной проводимости при плавлении полимерной матрицы ПЭГ 1500.

В работах [41, 42] было предположено, что основными контролирующими параметрами скорости диффузии могут служить коэффициент трения мономера в расплаве, время релаксации полимера и длина волны де Бройля для иона лития (λ_{Li^+}).

В табл. 6 представлены расчетные данные λ_{Li^+} и E_{Li^+} , полученные при двух температурных участках 293–323 и 343–373 К для различных концентраций соли LiTFSI в ПЭГ 1500.

Как видно из табл. 6, значение λ_{Li^+} почти на порядок ниже теоретической суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и Li (1.9 Å) и намного меньше среднего расстояния между занятым узлом иона Li^+ .

Таким образом, полученные результаты вновь демонстрируют, что перенос иона Li^+ в полиэтиленгликоле является сложным процессом, который можно условно разделить на несколько механизмов: а) подчиняющийся уравнению Аррениуса и связанный с прыжковым переносом иона Li^+ в твердой (кристаллической) матрице ПЭГ 1500; б) в виде квазимасштабных волновых флуктуаций

Таблица 2. Данные анализа эквивалентных спектров импеданса для системы ПЭГ 1500–LiTFSI при 293 К

Мольное отношение [EO] : [Li]	f при Z'' мин, кГц	$R_e \times 10^3$, Ом	$R_{\text{SEI}} \times 10^3$, Ом	$R_{\text{об}} \times 10^3$, Ом	$R_f \times 10^3$, Ом	$C_e \times 10^{-11}$, Ф	ϵ , Ф/м	$C_{\text{SEI}} \times 10^{-11}$, Ф	ϵ_{SEI} , Ф/м	C_{dl} , 10^{-9} , Ф
200 : 1	490	73.2	305.36	1287.01	1213.8	1.08	1.22	2.04	2.31	0.54
100 : 1	490	68.58	140.21	611.03	542.42	1.13	1.27	2.13	2.41	1.19
40 : 1	490	39.01	103.56	564.14	525.14	0.94	1.06	2.44	2.75	1.24
20 : 1	490	47.61	68.95	467.05	419.44	2.23	2.52	3.61	4.08	4.86
10 : 1	490	30.85	59.09	295.78	264.93	2.07	2.34	3.42	3.87	3.49
4 : 1	490	18.61	38.06	205.02	186.41	1.52	1.72	2.67	3.01	2.45
2 : 1	490	12.34	16.79	145.34	133.01	1.23	1.39	2.49	2.82	1.55

Таблица 3. Электрофизические свойства системы ПЭГ 1500–LiTFSI при 293 К

Молярное отношение [EO] : [Li]	$\tau_1 \times 10^{-4}$, с	$\tau_2 \times 10^{-5}$, с	$\tau_D \times 10^{-3}$, с	τ_s , с	$\lambda_D \times 10^{-5}$, см	$D_{SEI} \times 10^{-5}$, см ² /с	$D \times 10^{-6}$, см ² /с	$i_0 \times 10^{-6}$, А/см ²	$\mu \times 10^{-6}$, м ² /(В с)	$n \times 10^{14}$, м ⁻³
200 : 1	6.55	8.99	6.27	0.14	1.31	0.79	32.55	3.81	11.41	0.75
100 : 1	6.45	9.30	8.07	0.29	4.05	1.17	24.48	8.52	8.58	1.87
40 : 1	6.51	9.55	7.41	0.21	4.65	1.78	13.47	8.80	3.80	3.18
20 : 1	20.38	30.40	4.87	0.68	10.57	2.40	8.16	34.75	2.86	3.45
10 : 1	9.25	15.77	6.25	0.38	8.04	2.13	10.84	24.8	4.72	4.29
4 : 1	4.57	7.71	5.65	0.16	1.94	0.49	17.95	17.45	6.29	5.33
2 : 1	2.06	3.35	5.08	0.07	1.63	0.11	19.33	11.02	6.78	7.47

Таблица 4. Данные анализа эквивалентных спектров импеданса для системы ПЭГ 1500–LiTFSI при 343 К

Молярное отношение [EO] : [Li]	ω при Z'' мин, кГц	$R_e \times 10^3$, Ом	$R_{SEI} \times 10^3$, Ом	$R_{об} \times 10^3$, Ом	$R_f \times 10^3$, Ом	$C_e \times 10^{-11}$, Ф	ϵ , Ф/м	$C_{SEI} \times 10^{-11}$, Ф	ϵ_{SEI} , Ф/м	$C_{dl} \times 10^{-6}$, Ф
200 : 1	15	5.24	5.65	7.45	1.80	1.12	1.26	4.25	4.80	6.20
100 : 1	15	3.15	3.29	5.59	2.30	1.06	1.20	9.03	1.02	9.23
40 : 1	15	2.87	3.19	5.01	1.82	0.56	6.31	10.70	1.21	11.67
20 : 1	40	1.15	1.58	2.86	1.28	0.76	8.67	12.60	1.41	11.79
10 : 1	90	1.04	1.19	2.57	1.38	0.71	8.03	2.57	2.90	2.56
4 : 1	130	0.76	0.89	2.22	1.33	0.69	7.86	1.39	1.59	1.84
2 : 1	130	0.54	0.665	1.87	1.21	0.61	6.88	1.23	1.39	1.06

Таблица 5. Электрофизические свойства системы ПЭГ 1500–LiTFSI при 343 К

Молярное отношение [EO] : [Li]	τ_1 , с	τ_2 , с	τ_D , с	τ_s , с	$\lambda_D \times 10^{-4}$, см	$D_{SEI} \times 10^{-8}$, см ² /с	$D \times 10^{-9}$, см ² /с	$i_0 \times 10^{-4}$, А/см ²	$\mu \times 10^{-7}$, см ² /(В с)	$n \times 10^{21}$, см ⁻³
200 : 1	40.18	4.14	29.04	126.11	3.34	2.69	8.96	2.59	3.49	3.17
100 : 1	76.42	8.86	26.68	134.02	4.26	2.05	6.84	2.01	2.67	7.13
40 : 1	76.46	9.53	22.59	109.32	4.84	2.45	8.17	2.54	3.18	6.14
20 : 1	54.33	3.93	22.51	67.06	1.49	0.57	1.90	3.61	10.46	11.47
10 : 1	12.72	0.92	20.36	10.97	1.79	3.50	18.38	3.35	7.15	9.80
4 : 1	8.81	0.66	18.31	5.89	1.91	5.51	11.68	3.48	4.55	8.98
2 : 1	4.60	0.37	17.52	2.54	1.74	8.06	2.68	3.84	0.74	5.34

Таблица 6. Параметры энергии активации и длины волны де Бройля электролитной системы ПЭГ 1500–LiTFSI

Молярное отношение [EO] : [Li]	ΔT , К	E_a , эВ	λ_{Li} , 10 ⁻¹¹ м	ΔT , К	E_a , эВ	λ_{Li} , 10 ⁻¹¹ м	
200 : 1	293–323	0.27	2.89	343–373	0.20	3.41	
100 : 1		0.30	2.79		0.24	3.09	
40 : 1		0.28	2.89		0.27	2.94	
20 : 1		0.40	2.41		333–373	0.28	2.92
10 : 1		0.55	2.06			0.24	3.14
4 : 1	293–333	0.65	1.89	343–373	0.22	3.26	
2 : 1		0.76	1.75		0.25	3.06	

иона Li^+ между соседними участками функциональных групп ПЭГ 1500 [40], сопровождающихся нарушением динамических взаимодействий между кислородными лигандами и катионами лития в процессе увеличения амплитуд колебаний полимерной матрицы ПЭГ 1500.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что минимальные значения температуры плавления системы ПЭГ 1500–LiTFSI наблюдаются при содержании 0.43 мол. доли соли в полимере. Полученные результаты ДТА-анализа хорошо согласуются с данными по электропроводности и спектрами электрохимического импеданса, где для системы ПЭГ 1500–LiTFSI с увеличением температуры наблюдается фазовый переход I рода и уменьшение времени релаксации.

Показано, что сложная форма “конечного” диффузионного импеданса в электролитной системе ПЭГ 1500–LiTFSI при 293 и 343 К может быть обусловлена наложением одновременно двух процессов, протекающих в приэлектродном слое и на границе двойного электрического слоя. Обнаружено, что значения коэффициентов диффузии в приэлектродном слое и на границе ДЭС с увеличением температуры уменьшаются. Обнаружено, что уменьшение значений коэффициентов диффузии и времени релаксации в системе ПЭГ 1500–LiTFSI не вписывается в существующую модель уравнения Аррениуса для объяснения причин механизма переноса ионов лития и роста ионной проводимости при плавлении полимерной матрицы ПЭГ 1500. Предположено, что в системе ПЭГ 1500–LiTFSI увеличение ионной проводимости с ростом температуры 343–373 К может происходить за счет волновых флуктуаций иона Li^+ и колебаний полимерной матрицы ПЭГ 1500, сопровождающихся нарушением динамических взаимодействий между кислородными лигандами и катионами лития в процессе увеличения амплитуд колебаний полимерной матрицы ПЭГ 1500.

Полученные новые данные дополняют современные представления о механизме ионного транспорта и реологических свойствах полимерных электролитов на основе полиэтиленгликоля.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Высшего образования и науки Российской

Федерации (государственное задание № НИОКР АААА-А18-118011800129-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu, F., Maier, J., and Yu, Y., Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, vol. 49, p. 1569. <https://doi.org/10.1039/C7CS00863E>
2. Zhou, D., Shanmukaraj, D., Tkacheva, A., Armand, M., and Wang, G., Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects, *Chem.* 2019, vol. 5, p. 2326. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.009>
3. Гафуров, М.М., Рабаданов, К.Ш., Шабанов, Н.С., Ахмедов, М.А., Амиров, А.М., Кубатаев, З.Ю. Колебательные спектры и ион-молекулярные взаимодействия в системе поливиниловый спирт + соль лития (LiNO_3 , LiClO_4 , LiBF_4). *ЖПС.* 2019. № 5(86). С. 691. [Gafurov, M.M., Rabadanov, K.S., Shabanov, N.S., Akhmedov, M.A., Amirov, A.M., and Kubataev, Z.Yu., Vibrational Spectra and Ion–Molecule Interactions in Poly(Vinyl Alcohol) + Lithium Salt (LiNO_3 , LiClO_4 , LiBF_4), *J. Appl. Spectrosc.*, 2019, vol. 86, no. 5, p. 782.] <https://doi.org/10.1007/s10812-019-00893-3>
4. Рабаданов, К.Ш., Гафуров, М.М., Ахмедов, М.А., Шабанов, Н.С., Сулейманов, С.И., Исаев, А.Б. Электропроводность полимерного электролита ПВС–ПТК– LiClO_4 . *Вестник ДГУ.* 2019. 3 (34). С. 242. [Rabadanov, K.Sh., Gafurov, M.M., Akhmedov, M.A., Shabanov, N.S., Suleimanov, S.I., and Isaev, A.B., Electrical conductivity of PVA-PTK– LiClO_4 polymer electrolyte, *Herald of DSU* (in Russian), 2019, no. 3(34), p. 242.] <https://doi.org/10.21779/2542-0321-2019-34-2-98-104>
5. Arya, A. and Lal Sharma, A., Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 497. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1908-6>
6. Long, L., Wang, S., Xiao, M., and Meng, Y., Polymer electrolytes for lithium polymer batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 10038. <https://doi.org/10.1039/C6TA02621D>
7. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Хатмуллина, К.Г. Нанокompозитные полимерные электролиты для литиевых источников тока (обзор). *Электрохимия.* 2018. Т. 54. С.377. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., and Khatmullina, K.G., Nanocomposite Polymer Electrolytes for the Lithium Power Sources (a Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 325.] <https://doi.org/10.7868/S0424857018040011>
8. Баймуратова, Г.Р., Слесаренко, А.А., Юдина, А.В., Ярмоленко, О.В. Проводящие свойства нанокompозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля и наночастиц диоксида кремния на границе с литиевым электродом. *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. Т. 67. С. 1648. [Baymu-

- ratova, G.R., Slesarenko, A.A., Yudina, A.V., and Yarmolenko, O.V., Conducting properties of nanocomposite polymer electrolytes based on polyethylene glycol diacrylate and SiO₂ nanoparticles at the interface with a lithium electrode, *Russ. Chem. Bull.*, 2018, vol. 67, p. 1648.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2272-7>
9. Баскакова, Ю.В., Ярмоленко, О.В., Ефимов, О.Н. Полимерные гель-электролиты для литиевых источников тока. *Успехи химии*. 2012. Т. 81. С. 367. [Baskakova, Yu.V., Yarmolenko, O.V., and Efimov, O.N., Polymer gel electrolytes for lithium batteries, *Russ. Chem. Rev.*, 2012, vol. 81(4), p. 367]
<https://doi.org/10.1070/RC2012v081n04ABEH004210>
10. Jeon, J., Lee, H., Choi, J. H., and Cho, M., Modeling and Simulation of Concentrated Aqueous Solutions of LiTFSI for Battery Applications, *J. Phys. Chem. C.*, 2020, vol. 124, no. 22, p. 11790.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02187>
11. Бушкова, О.В., Ярославцева, Т.В., Добровольский, Ю.А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 763. [Bushkova, O.V., Yaroslavtseva, T.V., and Dobrovolsky, Y.A., New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 677.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193517070035>
12. Kalhoff, J., Bresser, D., Bolloli, M., Alloin, F., Sanchez, J.-Y., and Passerini, S., Enabling LiTFSI-based Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries by Using Linear Fluorinated Carbonates as (Co)Solvent, *Chem. Sus. Chem.*, 2014, no. 7(10), p. 2939.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201402502>
13. Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., and Gerasimov, K.B., Conductivity of lithium bis(trifluoromethane)sulfonamide (LiTFSI), *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 31, p. 532–534.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.142>
14. Nilsson, V., Bernin, D., Brandell, D., Edstrom, K., and Johansson, P., Interactions and Transport in Highly Concentrated LiTFSI-based Electrolytes, *Chemphyschem.*, 2020, no. 21(11), p. 1166.
<https://doi.org/10.1002/cphc.202000153>
15. Sharova, V., Moretti, A., Diemant, T., Varzi, A., Behm, R.J., and Passerini, S., Comparative study of imide-based Li salts as electrolyte additives for Li-ion batteries, *Power Sources*, 2018, vol. 375, p. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.045>
16. Bekturov, E.A., Ismagulova, S.S., and Dzumadilov, T.K., Complexation of poly(ethylene glycol) with lithium salts in solution, *Die Makromolek. Chem.*, 1990, no. 6(191), p. 1329.
<https://doi.org/10.1002/macp.1990.021910612>
17. Xue, Z., He, D., and Xie, X., Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, no. 3(38), p. 19218.
<https://doi.org/10.1039/C5TA03471J>
18. Banitaba, S.N., Semnani D., Fakhrli, A., Ebadi, S.V., Heydari-Soureshjani, E., Rezaei, B., and Ensafi, A.A., Electrospun PEO nanofibrous membrane enable by LiCl, LiClO₄, and LiTFSI salts: a versatile solvent-free electrolyte for lithium-ion battery application, *Ionics*, 2020, no. 7(26), p. 3249.
<https://doi.org/10.1007/s11581-019-03414-6>
19. Cai, D., Wang, D.H., Chen, Y.J., Zhang, S.Z., Wang, X.L., Xia, X.H., and Tu, J.P., A highly ion-conductive three-dimensional LLZAO-PEO/LiTFSI solid electrolyte for high-performance solid-state batteries, *Chem. Engineering J.*, 2020, vol. 394, p. 124993.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124993>
20. Sekhar, B.C., Hachicha, R., Maffre, M., Bodin, C., le Vot, S., Favier, F., and Fontaine, O., Evaluation of the Properties of an Electrolyte Based on Formamide and LiTFSI for Electrochemical Capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, no. 167(11), p. 110508.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/aba076>
21. Zhou, H., Zhao, R., Xiao, Y., Feng, L., Yang, Y., Bao, L., and Wang, J., Quantum mechanical insight into the Li-ion conduction mechanism for solid polymer electrolytes, *J. Polymer Sci.*, 2020, no. 24(58), p. 3480.
<https://doi.org/10.1002/pol.20200686>
22. Steinruck, H.G., Takacs, C.J., Kim, H.K., Mackanic, D.G., Holladay, B., Cao, C.T., Narayanan, S., Dufresne, E.M., Chushkin, Y., Ruta, B., Zontone, F., Will, J., Borodin, O., Sinha, S.K., Srinivasan V., and Toney, M.F., Concentration and velocity profiles in a polymeric lithium-ion battery electrolyte, *Energy & Environmental Sci.*, 2020, no. 11(13), p. 4312.
<https://doi.org/10.1039/D0EE02193H>
23. Tran, K.T.T., Le, L.T.M., Phan, A.L.B., Tran, P.H., Vo, T.D., Truong, T.T.T., Nguyen, N.T.B., Garg, A., Le, P.M.L., and Tran, M.V., New deep eutectic solvents based on ethylene glycol - LiTFSI and their application as an electrolyte in electrochemical double layer capacitor (EDLC), *Molecular Liquids*, 2020, vol. 320, p. 114495.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114495>
24. Vélez, J. F., Aparicio, M., and Mosa, J., Effect of Lithium Salt in Nanostructured Silica–Polyethylene Glycol Solid Electrolytes for Li-Ion Battery Applications, *Phys. Chem. C*, 2016, no. 40(120), p. 22852.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07181>
25. Costa, L.T., Sun, B., Jeschull, F., and Brandell, D., Polymer-ionic liquid ternary systems for Li-battery electrolytes: Molecular dynamics studies of LiTFSI in a EMIm-TFSI and PEO blend, *Chem. Phys.*, 2015, no. 2(143), p. 024904.
<https://doi.org/10.1063/1.4926470>
26. Wetjen, M., Kim, G.T., Joost, M., Appetecchi, G.B., Winter, M., and Passerini, S., Thermal and electrochemical properties of PEO-LiTFSI-Pyr 14TFSI-based composite cathodes, incorporating 4V-class cathode active materials, *J. Power Sources*, 2014, vol. 246, p. 846.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.037>
27. Zhu, C., Cheng, H., and Yang, Y., Electrochemical characterization of two with room-temperature ionic liquids, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, p. A569.
<https://doi.org/10.1149/1.2931523>
28. Gupta, H. and Singh, R.K., Chapter: Ionic Liquid-Based Gel Polymer Electrolytes for Application in Rechargeable Lithium Batteries, in book: *Energy Storage Battery Systems—Fundamentals and Applications*, Published: IntechOpen, 2020. 19 p.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.93397>

29. Takeichi, N., Kojima, T., Senoh, H., and Ando, H., Local structure and electrochemical performances of sulfurized polyethylene glycol after heat treatment, *Sci. Rep.*, 2020, no. 10, p. 16918. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74118-5>
30. Li, S., Lorandi, F., Whitacre, J.F., and Matyjaszewski, K., Polymer Chemistry for Improving Lithium Metal Anodes, *Macromolec. Chem. and Phys.*, 2019, p. 1900379. <https://doi.org/10.1002/macp.201900379>
31. Zhu, J., Zhu, P., Yan, C., Dong, X., and Zhang, X., Recent progress in polymer materials for advanced lithium-sulfur batteries, *Progress in Polymer Science*, 2019, vol. 90, p.118. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.12.002>
32. Yuan, Z., Zheng, H., Wang, S., and Feng, C., Influences of polyethylene glycol (PEG) on the performance of LiMn_2O_4 cathode material for lithium ion battery, *J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics*, 2016, vol. 27(5), p. 5408. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4442-4>
33. Geiculescu, O.E., Hallac, B.B., Rajagopal, R.V., Creager, S.E., DesMarteau, D.D., Borodin, O., and Smith, G.D., The effect of low-molecular-weight poly(ethylene glycol) (PEG) plasticizers on the transport properties of lithium fluorosulfonimide ionic melt electrolyte, *Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, p. 5135. <https://doi.org/10.1021/jp500826c>
34. Devaux, D., Bouchet, R., Glé, D., and Denoyel, R., Mechanism of ion transport in PEO/LiTFSI complexes: Effect of temperature, molecular weight and end groups, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 227, p. 119. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.09.020>
35. Гафуров, М.М., Ахмедов, М.А., Рабаданов, К.Ш., Шабанов, Н.С., Амиров, А.М., Сулейманов, С.И., Атаев, М.Б. Исследование строения и электропроводности литий-полимерных электролитов на основе ПЭГ 1500 – LiX (X = SCN, TFSI). *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 8(69). С. 1463. [Gafurov, M.M., Akhmedov, M.A., Rabadanov, K.S., Shabanov, N.S., Amirov, A.M., Suleimanov, S.I., and Ataev, M.B., Study of the structure and electrical conductivity of lithium-conducting polymer electrolytes based on PEG-1500–LiX (X = SCN, $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), *Russ. Chem. Bull.*, 2020, no. 8(69), p. 1463.] <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2924-2>
36. Zhou, H., Zhao, R., Xiao, Y., Feng, L., Yang, Y., Bao, L., and Wang, J., Quantum mechanical insight into the Li-ion conduction mechanism for solid polymer electrolytes, *Polymer Sci.*, 2020, p. 2. <https://doi.org/10.1002/pol.20200686>
37. Уваров, Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. СО РАН, Новосибирск, 2008. 258 с. [Uvarov, N.F., *Composite Solid Electrolytes, SB RAS* (in Russian), Novosibirsk, 2008. 258 p.]
38. Nguyen, T.Q. and Breitkopf, C., Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data, *Electrochem. Soc.*, 2018, no. 14(165), E826–E831. <https://doi.org/10.1149/2.1151814jes>
39. Шольц, Ф. *Электроаналитические методы. Теория и практика*. М: “Бином. Лаборатория знаний”, 2014. С. 150–162. [Scholz, F. *Electroanalytic methods. Theory and practice*. М.: “Binom. Knowledge Laboratory”, 2014. p. 150–162.]
40. Емельянова, Ю.В., Морозова, М.В., Михайловская, З.А., Буянова, Е.С. *Импедансная спектроскопия: теория и применение*. Екатеринбург: Изд-во “УРФУ”, 2017. 156 с. [Emelyanova, Yu.V., Morozova, M.V., Mikhailovskaya, Z.A., and Buyanova, E.S. *Impedance spectroscopy: theory and application*, Ekaterinburg: Publishing house “URFU”, 2017. 156 p.]
41. Choi, W., Shin, H.-Ch., Kim, J.M., Choi, J.-Y., and Yoon, W.-S., Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2020, no. 1(11), p. 1. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00528>
42. Волгин, И.В., Ларин, С.В., Люлин, С.В. Особенности диффузии наночастиц в полимерных системах. *Высокомолекуляр. соед. Серия С*. 2018. № 2(60). С. 221. [Volgin, I.V., Larin, S.V., and Lyulin, S.V., Diffusion of nanoparticles in polymer systems, *Polymer Science. Series C*, 2018, no. 1(60), p. 122–134.] <https://doi.org/10.1134/S1811238218020212>

УДК 542.86+542.87

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРОВ С МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫМ ЭФФЕКТОМ

© 2021 г. А. В. Бахтияров^а *, Г. В. Степанов^а **, Д. А. Семеренко^б, Д. А. Лобанов^а

^аАО «Государственный научно-исследовательский институт химических технологий элементоорганических соединений», шоссе Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

^бМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
2-я Бауманская ул., 5, Москва, 105005 Россия

*e-mail: abakhtia@gmail.com

**e-mail: gstepanov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.09.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 02.03.2021 г.

В рамках работы, направленной на создание магнитного наполнителя с высокой электропроводностью для магнитоуправляемого материала нового типа, был отработан метод электрохимической металлизации частиц порошков карбонильного железа различных форм и размеров. Наблюдаемое улучшение условной удельной проводимости продуктов гальванического никелирования достигало нескольких порядков. Данный тип наполнителя был использован при создании магнитных эластомеров, представляющих собой композиты с высокой зависимостью электрического сопротивления от внешнего магнитного поля (магнитоиндуктивный эффект), достижение которой требует больших концентраций частиц с высокими магнитными и электропроводящими свойствами.

Ключевые слова: электропроводность, сопротивление, композит, наполнитель, порошок, железо, никель, электролиз, металлизация, этиленгликоль

DOI: 10.31857/S0424857021110037

ВВЕДЕНИЕ

Важным исследовательским направлением в области композитных систем является разработка материалов с управляемыми параметрами. Как пример таких систем, внимание привлекают магнитоактивные эластомеры (МАЭ), представляющие собой эластичный полимер, наполненный частицами с высокой магнитной восприимчивостью. Будучи наполненными порошком с высокой электропроводностью, они демонстрируют магнито- и пьезорезистивные качества [1], выражающиеся в сильной зависимости электрического сопротивления от магнитного поля и механического воздействия, что делает их перспективными в разработке тактильных сенсоров и датчиков поля [2, 3].

Описываемый опыт есть результат попыток создания наполнителя для МАЭ на основе частиц карбонильного железа. В то время как соотношение магнитных свойств и проводимости ставит железо в особое положение, основной проблемой материала является низкая коррозионная стойкость. Это выражается в сильной зависимости состояния поверхности частиц порошков от их предыстории. Например, различия в проводимо-

стях образцов железа со сферическими частицами, взятых из разных источников, могут достигать нескольких порядков. Однако, ввиду нестабильности характеристик материала во времени и желая еще больше приблизиться к удельному сопротивлению чистого железа $(9.87-9.98) \times 10^{-7}$ Ом м [4], приоритет был отдан электрохимическому никелированию. Начавшаяся с попыток металлизации навесок железа, удерживаемых на жестяной тарелке катода стационарным магнитом с периодическим его снятием для осуществления перемешивания, работа привела к разработке технологии, основанной на непрерывном перемешивании порошкового материала вращающимся магнитным полем [5]. Создаваемое вращаемым с помощью электродвигателя неодимовым магнитом поле вовлекает во вращательное движение частицы в порошке, чем способствует равномерности распределения покрытия по их поверхности и препятствует их слипанию.

Исследование научно-технологического опыта электрохимической металлизации порошков выявило определенный интерес к проблеме [6–10], показав, что конструкторские решения сводятся к двум принципам, предполагающим

кратковременный [11, 12] и продолжительный контакт частицы с катодом. В то время как в первом случае частицы находятся либо в циркулирующей суспензии [13–17], будучи взвешенными как ультразвуком [18], так и вибрациями катода [19], либо в псевдооживленном слое [20–22], во втором электролиз проводится после фазы естественного осаждения под действием гравитации [23–26], причем осаждение может форсироваться центрифугированием [27–30] или периодическим воздействием магнитного поля [31]. В [32] представлена идея электрохимической металлизации магнитных частиц, вводимых в контакт с катодом с помощью внешнего магнитного поля и перемешиваемых посредством периодического изменения вектора поля на противоположное, в результате чего частицы перемещаются на противоположную сторону контейнера и оседают на втором катоде. В определенном смысле данный способ является родственным предложенному в рамках нашего исследования.

Ввиду имеющихся сведений о влиянии полевого воздействия на распределение никеля на поверхности частицы [33], предстояло выяснить, насколько процесс осуществим в условиях вращающегося магнитного поля. При этом попытки осадить никель, используя водные электролиты, сразу же указали на ряд проблем, таких как плохое смачивание поверхностей, на которых могут присутствовать гидрофобные субстанции, и необходимость регенерации раствора. Поскольку при дроблении порошков карбонильного железа в качестве стабилизирующего агента в жидкой среде могут присутствовать небольшие добавки олеиновой кислоты, металлизация таких материалов сложна из-за флотации и слабого контакта частиц с раствором. Поиск в литературе альтернативных идей привел к рассмотрению возможности замены воды этиленгликолем [34]. В результате последовавших экспериментов выяснилось, что задействование этиленгликолевых растворов снимает часть сложностей, одной из которых является смачивание. Также, будучи более эффективными при высоких токах, такие электролиты ускоряют процесс, делая его менее зависимым от температурного режима и создавая возможность проведения металлизации даже при закипании. Наряду с этим, обладая более высокой, выше чем на порядок, вязкостью в сравнении с водой, этиленгликоль позволил значительно подавить тенденцию к агломерации. При этом, более детальное прояснение явления слипания частиц требует дополнительного изучения.

Процесс металлизации изучался с позиций комплексности технологии, доступности материалов, скорости и возможности варьирования целевого процесса, производительности, наличия побочных реакций, электропроводности продукта, наличия агломератов, а также экологичности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электролит для металлизации готовился растворением навески $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “ч.” в этиленгликоле марки “ч.” или “ч. д. а.”; реактивы перед смешением не обрабатывались. Иногда для ускорения растворения размешивание проводили при 60–70°C. Полученный раствор представлял собой прозрачную жидкость светло-зеленого цвета.

Объектами обработки были как порошки карбонильного железа со сферическими частицами, так и продукты их трехступенчатого помола в различных жидких средах в планетарной мельнице АГО-3, производства группы компаний “Гарант”, Россия. Электрохимическая металлизация порошков осуществлялась на приборе, разработанном в рамках данного исследования [5] (рис. 1). Навеску порошка в 10, 20 или 50 г помещали в полипропиленовый контейнер с известной массой, который затем ставили на дюралевый столик установки, после чего включали двигатель, вращающий оправу с неодимовым магнитом $30 \times 30 \times 30 \text{ мм}^3$ со скоростью 1 об/с, и в “пятно” порошка опускали стержень катода из нержавеющей стали до упора в дно контейнера. Для предотвращения осаждения металла на стержень, его поверхность была покрыта изоляцией за исключением оголенного конца (“точки катода”), который утапливался в массе перемешиваемого магнитным полем порошка. Завершающим этапом подготовки было заполнение кюветы 100 мл электролита, погружение анода в жидкость и включение электрического тока (напряжение 51 В до достижения установленного максимального тока). В случае использования графитового анода, общая его площадь, оmyваемая электролитом, составляла 0.03–0.05 дм^2 , а при замещении графита никелем использовалась анодная сборка – пластиковый сетчатый контейнер, наполненный порошком карбонильного никеля, соединенного с источником тока посредством провода из углеродного волокна. Притом, что геометрические параметры установки оставались неизменными, с целью интенсификации перемешивания порошка, направление перемешивания варьировалось, для чего в ходе электролиза кювету время от времени поворачивали на столике на 45°, 90° или 180°. Изменение цвета и прозрачности раствора, величины силы тока как функции от времени, а также рН отслеживалось до прекращения процесса.

По завершении металлизации за декантацией следовала тщательная промывка продукта до чистого слива дистиллированной водой, концентрированным раствором аммиака и изопропиловым спиртом или ацетоном. Ввиду того, что отслеживание массовых изменений требовало того, чтобы на протяжении всего эксперимента порошок не покидал кюветы, промывка делалась с

применением магнита. Высушивание производилось в сушильном шкафу при 60–70°C до отсутствия запаха растворителя. Продукт исследовался на предмет изменения цвета, наличия светло-бурых пятен и агломератов, а также способности проводить электрический ток.

Измерение проводящих свойств, процедура чего описана в [35], осуществлялось с помощью омметра Metex 3610-D производства США и устройства, состоящего из тefлоновой оправы и нагружающего механизма, позволяющего с заданной силой сдавливать порошковый образец между двумя латунными стержневыми контактами с плоскими сечениями. Условные удельные сопротивления материала, соответствующие определенным давлениям, рассчитывались по формуле $\rho = 1/4\pi R d^2/h$, где d и h – внутренний диаметр отверстия оправы (5 или 6 мм) и высота столбика порошка соответственно, а R – показания омметра. Ввиду того, что наполнитель, находясь внутри полимера, не испытывает больших давлений, в тексте приводятся значения ρ при фиксированном давлении 7.5 кгс/см².

Продукты металлизации исследовали и иными методами. В частности, рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлялся на автоматическом порошковом дифрактометре STOE Stadi MP (ConeTech, Германия). Элементный анализ проводился на приборах Спектроскан МАКС-GVM (НПО “Спектрон”, Россия) и с помощью системы EDAX. Фотографии исследуемых материалов были получены посредством метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах Philips и Quanta SEM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью удостовериться в отсутствие крупных твердых агломератов в необработанном порошке, навески карбонильного железа подвергали предварительному ручному перетиранию в фарфоровой ступке.

Испытательная серия экспериментов проводилась с использованием 100 мл электролита с составом: NiSO₄·6H₂O – 150.0 г/л, NaCl – 30.0 г/л, борная кислота Н₃ВО₃ – 25.0 г/л, pH 4.5 при комнатной температуре [36, 37]. Проводилась металлизация порошков железа со сферическими частицами и вариантом этих частиц, предварительно раздробленных в планетарной мельнице, с образованием частиц пластинчатой формы. Электрохимическое никелирование проходило в течение 120–125 мин с использованием графитового анода, погруженного в контейнер с сетчатым дном, наполненный смесью кристаллических NiSO₄·6H₂O и NaCl для предотвращения значительных изменений состава раствора. Условная плотность тока на катоде (навеска порошка мас-

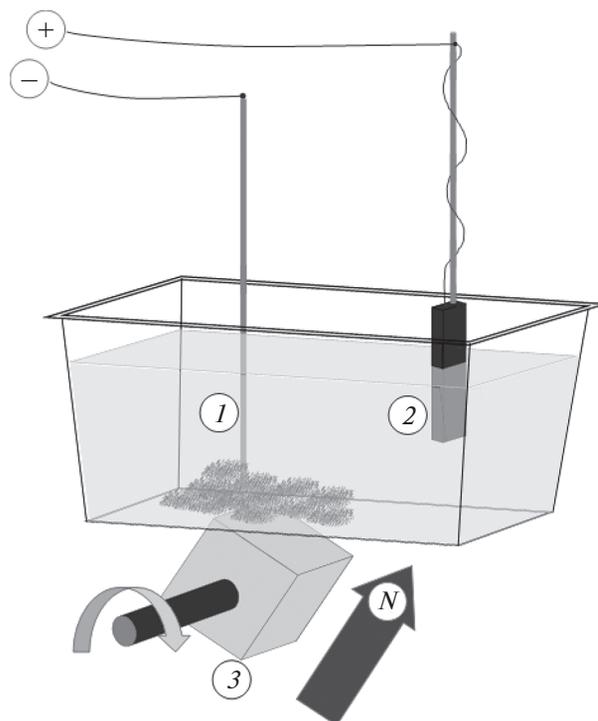


Рис. 1. Установка для металлизации. Цифрами показаны: 1 – катод, погруженный оголенным концом в металлируемый порошок, 2 – анод, опущенный в электролит, 3 – магнит, вращаемый двигателем вокруг оси.

сой 10 г) составляла 2.7–6.0 А/дм². Склонность молотых порошков к флотации подавляли предварительным их смачиванием небольшими количествами изопропанола или изобутанола. При этом изучение продуктов их никелирования выявило присутствие в них соединений Fe(III). В то же время первичный осмотр никелированного порошка со сферическими частицами показал его более высокую склонность к агломерации, что нашло подтверждение при изучении его методом СЭМ; проведенный в рамках того же исследования элементный анализ подтвердил наличие в продукте никеля (рис. 2). Удельное сопротивление материалов снизилось с 88.36 и 0.14 Ом м до $(1.31–3.27) \times 10^{-3}$ и $(1.31–22.25) \times 10^{-3}$ Ом м у недробленных и дробленных порошков соответственно.

Ввиду нестойкости железа в кислых водных средах были проведены еще несколько экспериментов с составами электролитов с более высоким pH. В частности, условия были следующими: раствор NiSO₄·6H₂O – 350.0 г/л, pH 7, плотность тока на катоде 3.4–4.6 А/дм², время процесса 60 мин, и раствор NiCl₂·6H₂O – 285.00 г/л; NH₄Cl – 50.0 г/л, pH 6–7, плотность тока на катоде 0.4–0.6 А/дм², время процесса 30 мин. Все опыты проходили при комнатной температуре с навесками порошков со сферическими частицами массой

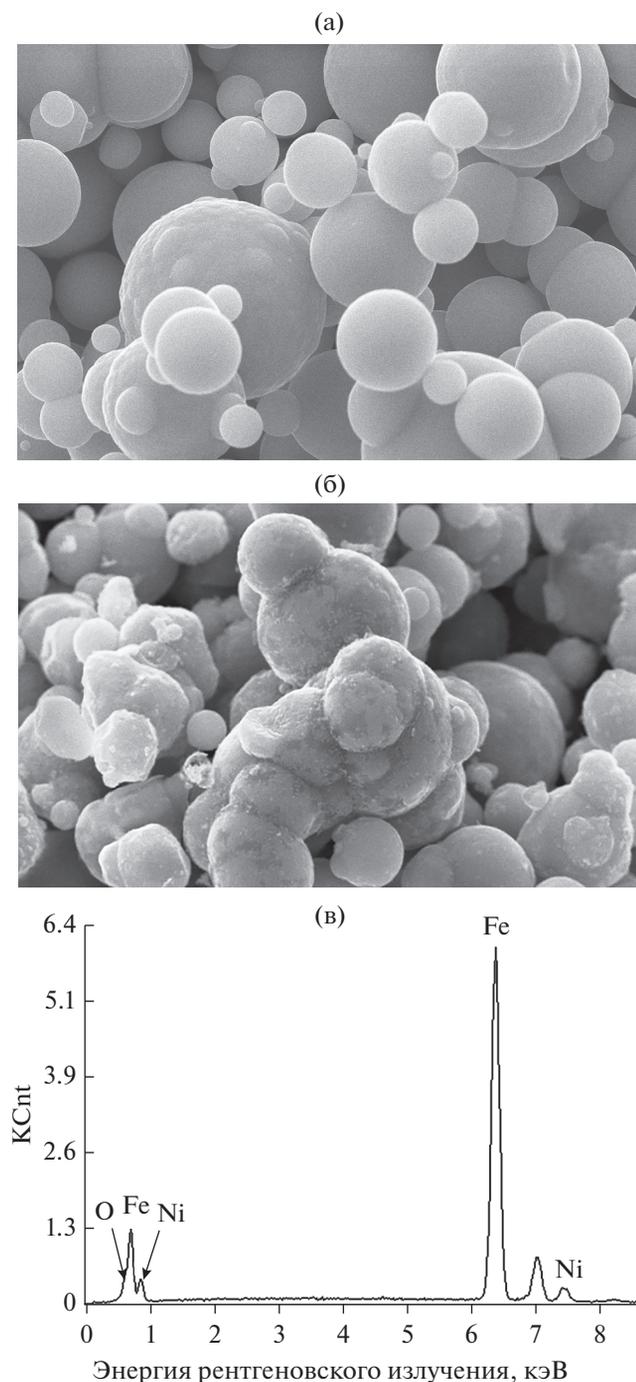


Рис. 2. СЭМ-фотография сферических частиц карбонильного железа до (а) и после (б) электрохимического никелирования; масштабный отрезок — 5 мкм. Результат элементного анализа продукта никелирования порошка со сферическими частицами (в).

10 г. В результате удельное сопротивление порошков снизилось с 88.36 и 60 Ом м до соответственно 68.72×10^{-3} и 150×10^{-3} Ом м в первом и втором случаях. При этом, при использовании раствора сульфата никеля продукт содержал следы Fe(III), а никелирование в растворе хлоридов

никеля и аммония вызвало заметную агломерацию. Попытка металлизации в ацетатном растворе [38, 39] значительно ухудшила электропроводящие качества материала, увеличив его удельное сопротивление до значений, превышающих 1.31×10^7 Ом м. Следует, однако, отметить, что степень агломерации, наблюдаемой при электрохимическом никелировании сферических частиц описываемым методом, была значительно ниже, чем замеченная во время электрохимического осаждения никеля на частицы стационарного порошка. В то же самое время, низкая предсказуемость результата, а также необходимость регенерации электролита создали необходимость поиска альтернативных решений.

Ставший в результате основным, метод электрохимического никелирования в растворах на основе этиленгликоля сразу показал их преимущества перед водными. При этом было замечено, что и в рамках данного метода возможность получения продукта с более высоким, чем ожидалось, сопротивлением, хоть и была значительно ниже в сравнении с продуктами металлизации в водных растворах, все же не оказалась пренебрежительно малой. Также, ввиду малой предсказуемости величины массового прироста, оставалась неясной возможность ее интерпретации как количественной характеристики процесса, которая изначально виделась как индикатор глубины его прохождения. В поиске оптимальных условий для изучения были выбраны следующие направления: 1) оперативная нейтрализация раствора, 2) вариация материала анода и 3) вариация состава электролита. Учитывая тот факт, что по ходу исследований замечалось, что массовый прирост иногда оказывался отрицательным, а также то, что в результате использования раствор наполняется продуктами побочных реакций, влияние состава рассматривалось еще и через призму возможности применения уже ранее употреблявшегося электролита. В целях исследования прохождения процесса “в общих условиях” металлизацию дробленых порошков осуществляли в многократно использованных растворах.

Эксперименты I и II. Пилотные опыты проводились со свежеприготовленным электролитом с составом $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 100.00$ г/л, pH 7 и графитовым анодом. С целью проверить предположение о пропорциональности количества осаждаемого металла времени электролиза, а качества продукта количеству никеля, металлизацию проводили с навесками железа в 20 и 50 г в течение соответственно 50 и 100 мин при силе тока 1.03 А (рис. 3). В ходе процессов было отмечено заметное разогревание растворов. Также было обнаружено, что раствор достаточно быстро становился кислым с pH 1–2. Притом, что полученные продукты имели близкие массовые приросты — 1.55 и 1.26 мас. %

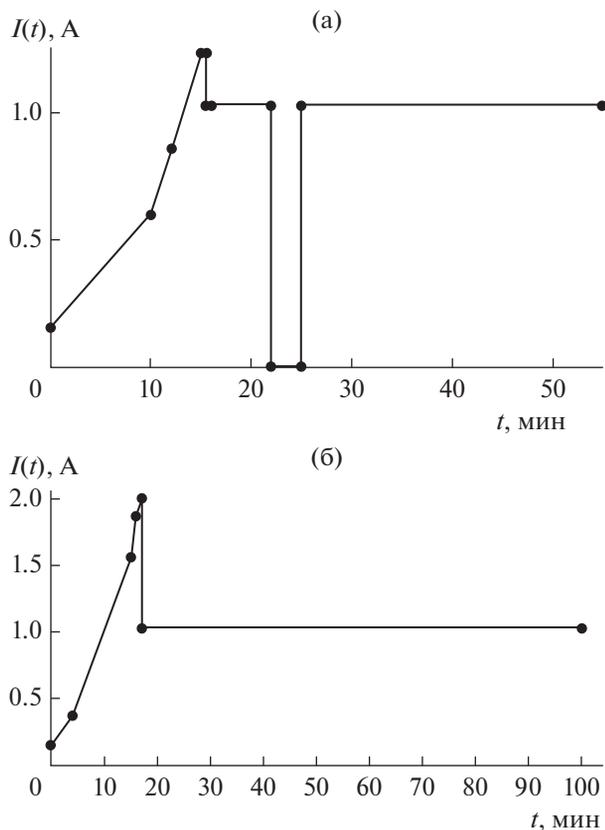


Рис. 3. Зависимость тока от времени: а – эксперимент I: навеска 20 г, длительность – 50 мин; б – эксперимент II: навеска 50 г, длительность – 100 мин.

соответственно, их удельные сопротивления отличались на порядок – 0.65×10^{-3} и $(5.24-5.89) \times 10^{-3}$ Ом м (рис. 4). Следует заметить, что изначальные удельные сопротивления образцов от-

личались друг от друга в обратном порядке: 1.44×10^3 и 19.60 Ом м.

Эксперименты III и IV. Влияние концентрации изучалось в аналогичных опытах с содержанием соли в электролите 60 и 300 г/л. При одинаковых навесках в 20 г с близкими значениями удельных сопротивлений 32.70 и 11.60 Ом м использовались разные аноды – графитовый в первом случае и никелевый порошковый во втором. Электролиз проходил при 1.5 и 1.03 А в течение 60 и 42 мин соответственно. Интересно отметить, что более медленный рост тока по сравнению с предыдущими опытами наблюдался в обоих случаях (рис. 5). При этом, как показало изучение продуктов, металлизация при низкой концентрации с графитовым анодом повторила менее удачный результат, описанный выше. В то же время порошок, обработанный в высококонцентрированном растворе с использованием никелевого анода, демонстрировал проводимость более, чем на четыре порядка, ниже (рис. 4). Значения массовых приростов и удельных сопротивлений составили 1.8 и -2.05 мас. % и $(1.96-2.62) \times 10^{-3}$ и 131.0 Ом м соответственно. Следует заметить, что во время эксперимента pH первого раствора, как и в вышеописанных опытах, снизился до уровня 1–2, а в случае с анодной сборкой – остался нейтральным. Также было обнаружено обрастание анодной сборки никелевыми дендритами.

Эксперименты V и VI. Попыткой понять, что послужило причиной образования продукта со столь высоким удельным сопротивлением в эксперименте IV – концентрационный фактор или смена материала анода, были эксперименты V и VI по металлизации навесок в 20 г двух порошков с удельными сопротивлениями 32.70 и 11.60 Ом м

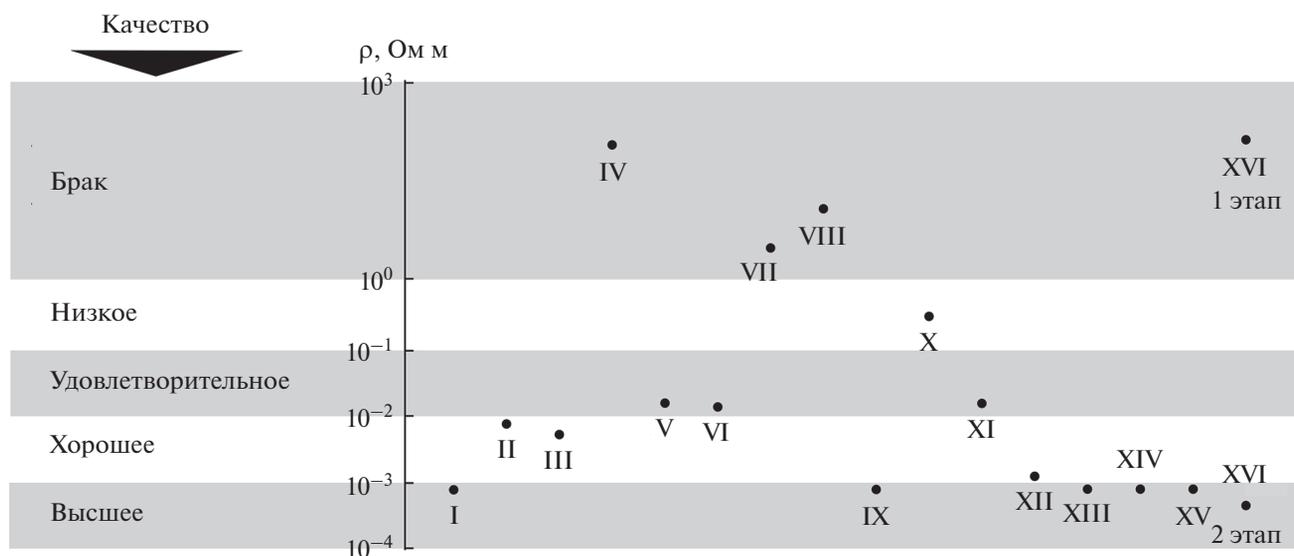


Рис. 4. Удельные сопротивления продуктов экспериментов I–XVI.

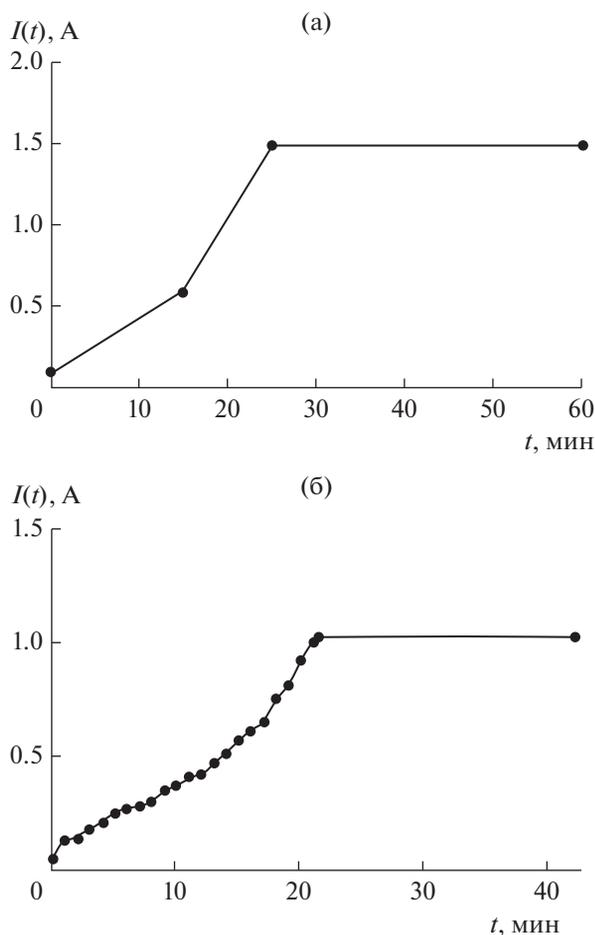


Рис. 5. Зависимость тока от времени: а – эксперимент III: концентрация 60 г/л, графитовый анод; б – эксперимент IV: концентрация 300 г/л, Ni-порошковый анод.

соответственно. Первый обрабатывался в свежеприготовленном электролите состава $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 60.00 г/л с использованием анодной сборки с никелевым порошком, никелирование второго осуществлялось в свежем растворе $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 300.00 г/л; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 100.00 г/л с применением графитового анода. В то время как первый электролит показывал нейтральную реакцию, а второй заведомо был сильно кислым, введение железа в состав было продиктовано желанием узнать, явились ли причиной отрицательного массового прироста, вызванного очевидным переходом металла в раствор, побочные реакции с образованием комплексных соединений с продуктами анодного окисления растворителя и можно ли нивелировать их действие, превентивно добавляя избыток Fe^{3+} . Как и в описанном выше опыте, применение анодной сборки вызвало замедление роста тока. При этом низкая концентрация раствора, очевидно, явилась усугубляющим факто-

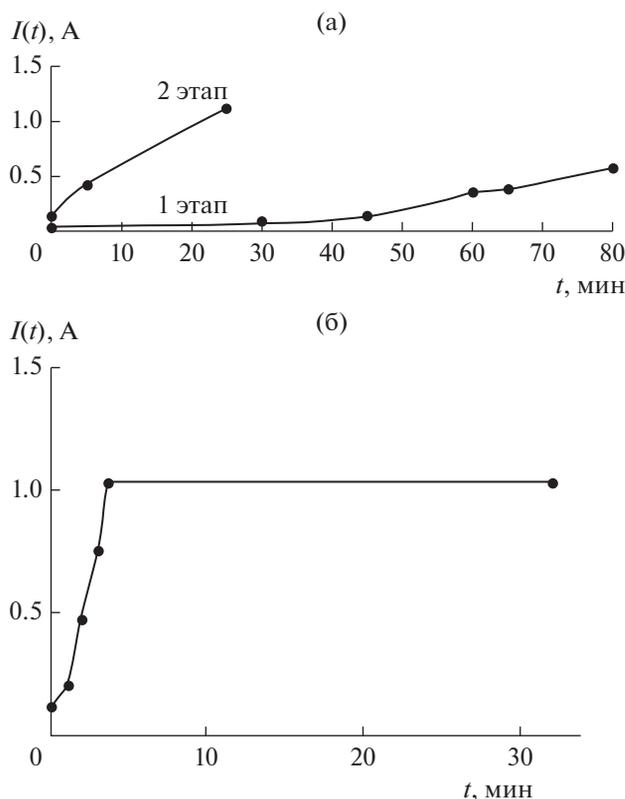


Рис. 6. Зависимость тока от времени: а – эксперимент V: концентрация 60 и 90 г/л, Ni-порошковый анод; б – эксперимент VI: электролит $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 300.00 г/л; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 100.00 г/л, графитовый анод.

ром: за первые 30 мин ток вырос лишь на ничтожную величину, после чего продолжил подниматься чуть более быстро, достигнув к 80-й мин значения 0.58 А. Эксперимент был прерван и продолжен после доведения содержания $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе до 90.00 г/л. Во второй части опыта ток увеличивался быстрее и возрос до 1.12 А лишь за 25 мин (рис. 6), после чего ввиду заметного нарастания никелевых дендритов на анодную сборку эксперимент пришлось остановить. Проверка pH показала, что раствор остался нейтральным. Противоположные тенденции наблюдались в опыте с концентрированным раствором, содержащим железо: значение тока 1.03 А, которое было зафиксировано, было достигнуто менее чем за 4 мин (рис. 6), а графитовый анод не содержал следов обрастания дендритами. Ограничив опыт временем в 32 мин, приступили к анализу результатов. Изучение продуктов показало, что при разнонаправленных изменениях массы в 1.4 и –3.1 мас. % и весьма посредственных проводящих качествах удельные сопротивления полученных образцов в двух экспериментах получились практически одинаковыми – 0.013 и 0.012 Ом м (рис. 4).

Эксперименты VII и VIII. Притом, что использование никелевого анода, очевидно, не способствует формированию продукта с высокой проводимостью, оставалось выяснить, насколько существенным может оказаться влияние воды. С этой целью никелирование навесок массой 10 и 20 г осуществили соответственно в растворе с составом $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 105.0 г/л в водно-этиленгликолевой смеси (4 : 11, об.) и в насыщенном этиленгликолевом растворе безводного NiCl_2 (концентрация соли — 180 г/л [40]). Графитовый анод использовали в обоих опытах. Электролиз в ацетатном растворе проводился при условной плотности тока 3.0 А/дм^2 и привел к сильному загущению электролита. По причине сложности перемешивания процесс остановили на 20-й мин. Продиктованный желанием сравнить результат с полученным ранее в водной системе, выбор ацетата никеля очевидно явился неудачным. В то же время никелирование в этиленгликолевом растворе безводной соли проводили в течение 30 мин при значении тока, зафиксированном на уровне 1.03 А. Интересно отметить, что даже в условиях практического отсутствия воды применение графитового анода привело к более быстрому росту тока в сравнении с анодной сборкой с никелевым порошком. При этом кривая изменения тока во времени соответствует тем, что наблюдались в опытах с использованием графитового анода, но в которых применялся кристаллогидрат $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7). Однако в отличие от них, в эксперименте VIII графитовый анод неожиданно покрылся дендритными образованиями из металлического никеля, а раствор не показал какого-либо снижения рН. В двух данных экспериментах величина изменения массы определялась лишь у продукта никелирования в растворе безводной соли и соответствовала убытку в 2.5 мас. %. Притом, что значения удельных сопротивлений изначально отобранных для экспериментов VII и VIII порошков отличались более, чем на два порядка — 5.79×10^2 и 11.60 Ом м соответственно, сопротивления металлизированных продуктов оказались достаточно близкими — 2.13 и 9.82 Ом м (рис. 4).

Эксперименты IX, X и XI. Дополнительные сведения о течении процесса металлизации при наличии в электролите небольших дополнительных количеств воды и ионов натрия были получены при проведении серии опытов по никелированию порошков карбонильного железа в условиях оперативной нейтрализации раствора путем добавления в него насыщенного раствора NaOH в этиленгликоле. Для эксперимента IX был взят электролит, оставшийся после эксперимента II, пополнен дополнительной порцией $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (концентрация возросла до 125 г/л) и нейтрализован до рН 7. При массе навески в 50 г и использовании графитового анода электролиз проводился

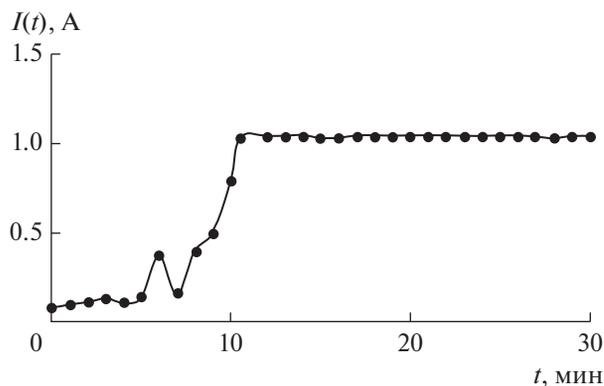


Рис. 7. Зависимость тока от времени. Эксперимент VIII: концентрация безводного хлорида никеля 180 г/л, графитовый анод.

при 2.0 А в течение 50 мин. В ходе процесса кислотность жидкости регулярно отслеживали с помощью лакмусовой бумаги и раствор щелочи добавляли, как только снижался рН. Изучение продукта показало положительный массовый прирост в 1.28 мас. % и удельное сопротивление $0.65 \times 10^{-3} \text{ Ом м}$, что соответствует продукту высокого качества (рис. 4). При этом, повторное проведение металлизации аналогичных навесок данным методом при той же силе тока и в том же электролите, но с концентрацией хлорида никеля, доведенной до 155 г/л в эксперименте X и 180 г/л — в эксперименте XI, с длительностью процесса в 50 и 41 мин, соответственно, привело к увеличению масс образцов на 3.24 мас. % в первом и на 1.62 мас. % во втором случае. Притом, что во всех трех опытах металлизировался порошок из одного источника с сопротивлением 19.60 Ом м, удельные сопротивления двух последних продуктов также отличались от изначального результата в сторону увеличения, составляя 0.26 и $1.51 \times 10^{-2} \text{ Ом м}$ (рис. 4). Следует заметить, что продукт эксперимента X содержал следы $\text{Fe}(\text{III})$.

Эксперименты XII, XIII и XIV. Столь неожиданное и нелинейное снижение проводящих свойств при схожих условиях натолкнуло на мысль о влиянии на процесс металлизации накапливающихся в растворе продуктов побочных реакций. С целью расширения представления о сути проблемы, была проведена серия опытов с последовательным использованием одного и того же раствора, каждый раз пополняемого хлоридом никеля без процедуры нейтрализации. Череду металлизаций проводили с навесками порошка массой 20 г и графитовым анодом под токе 1.5 А. Изначально никелированию подвергли порошок со сферическими частицами и сопротивлением 32.70 Ом м. Эксперимент XII проходил в два этапа по 30 мин, причем перед началом каждого электролит пополнялся дополнительными количествами $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Так

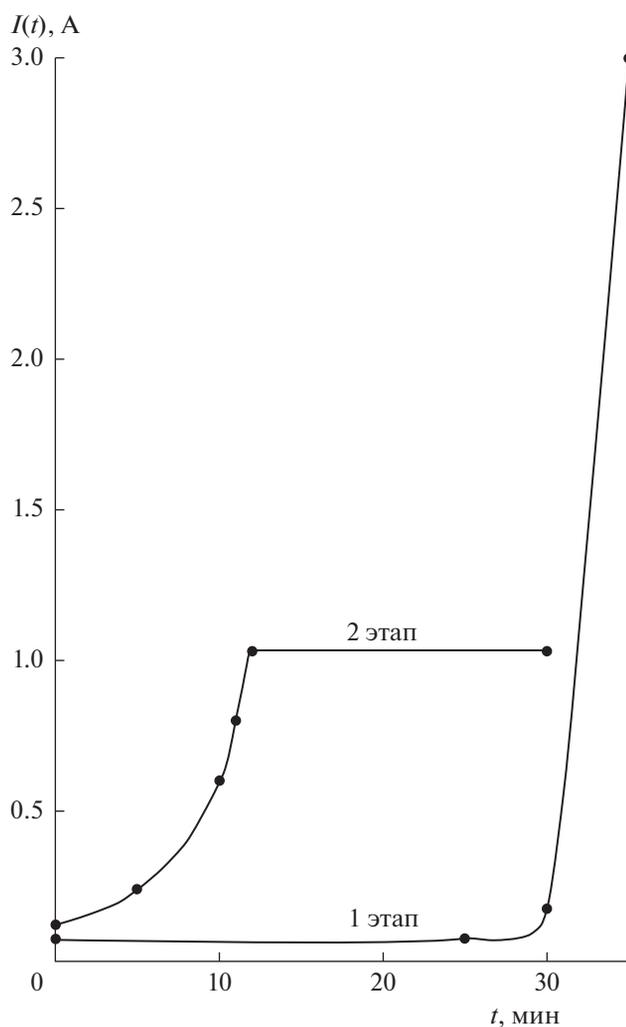


Рис. 8. Зависимость тока от времени. Эксперимент XVI: концентрация 90 и 120 г/л на первом и втором этапе соответственно, графитовый анод.

первая и вторая части начинались при концентрации 135 и 180 г/л соответственно. В двух последующих опытах осуществлялась металлизация продуктов помола в изопропанол (пластинчатые частицы с удельным сопротивлением 1.51 Ом м) и в гептане (осколочные частицы с удельным сопротивлением 1.44×10^{-2} Ом м). Эксперименты XIII и XIV длились 60 мин в электролите с концентрациями хлорида никеля 230 и 255 г/л соответственно. В то время как pH растворов оставался на уровне 1–2 во всех экспериментах, лишь дробленый в изопропанол образец показал убыток массы в 2.25%. Порошки же со сферическими и осколочными частицами демонстрировали положительный массовый прирост в 2.0 и 1.15% соответственно. Измерение сопротивления продуктов выявило их высокую способность проводить электрический ток, несмотря на то, что у порошка со сферическими частицами

оно было в два раза выше, чем у никелированных дробленых образцов – 1.31×10^{-3} Ом м (эксперимент XII) против 0.65×10^{-3} Ом м (эксперименты XIII и XIV) соответственно (рис. 4).

Эксперимент XV. В продолжение экспериментов с использованными растворами была повторена металлизация порошка с осколочными частицами. Электролит, использовавшийся ранее лишь однажды в эксперименте III, имел концентрацию $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 25 г/л и pH 1–2. Попытка получить представление о процессе при столь низкой концентрации дала ожидаемый результат: за 15 мин с начала электрохимического процесса ток вырос только до 0.6 А. В отличие от описанных выше опытов, процесс было решено не прерывать, а добавить дополнительное количество хлорида никеля массой 5 г во время металлизации. Учитывая постоянное магнитное перемешивание порошка и тот факт, что раствор уже начал нагреваться, высыпаемый в кювету порошок не перемешивали, позволив ему раствориться самостоятельно. В результате введения дополнительной порции соли, скорость роста тока увеличилась, и за 10 мин ток достиг значения 1.5 А, на котором был зафиксирован. Процесс остановили через 60 мин после включения тока, после чего продукт подвергли стандартному исследованию. Было обнаружено, что удельное сопротивление соответствовало продукту с высокой проводимостью 0.65×10^{-3} Ом м (рис. 4), а масса уменьшилась на 2.2%.

Эксперимент XVI. Как свидетельствуют описанные выше результаты, прямая корреляция между проводимостью продукта и изменением массы образца, в частности, при частичном переходе железа в раствор, не прослеживается. При этом было замечено, что даже при очевидных потерях железа тест, проводимый с помощью роданида аммония, на присутствие Fe^{3+} в растворе по окончании металлизации всегда положителен, если pH электролита низкий, и отрицателен, когда он нейтрален. Последний, описываемый в данной статье опыт, предоставляет дополнительные сведения и позволяет несколько шире взглянуть на совокупность наблюдаемых явлений. Данный эксперимент проводили в два этапа, причем такие параметры, как pH раствора, массовые изменения материала и его проводящие качества, отслеживали в каждом из них. Для никелирования было отобрано 50 г порошка карбонильного железа со сферическими частицами и удельным сопротивлением 11.60 Ом м. Анод применялся графитовый. Первый этап проводился в оставшемся после эксперимента V электролите с составом: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 90 г/л, pH 7, и длился 35 мин (рис. 8). При этом ничтожный рост тока наблюдался до 30-й мин, после которой последовало его резкое увеличение до 3.0 А. В результате

осуществления первого этапа были замечены снижение pH электролита и прирост массы порошка на 0.48% с увеличением его удельного сопротивления на порядок, до значения 1.31×10^2 Ом м (рис. 4). При этом, несмотря на кислую реакцию, обнаружить Fe^{3+} с помощью роданида аммония не удалось. Для проведения второго этапа в раствор ввели дополнительное количество хлорида никеля до уровня 120 г/л, оставив pH на уровне 1–2, после чего картина роста тока не отличалась от наиболее часто наблюдаемой в опытах с графитовым анодом. Через 12 мин после начала ток достиг значения 1.03 А, на котором был зафиксирован, а по прошествии 30 мин с начала металлизации процесс был прерван. Тест на присутствие в электролите иона Fe^{3+} с помощью роданида аммония по-прежнему давал отрицательный результат. Исследование же продукта показало, что масса порошка увеличилась еще на 0.58%, а удельное сопротивление снизилось до уровня ниже 0.65×10^{-3} Ом м (рис. 4).

Наблюдаемый разброс удельных сопротивлений никелированных порошков, который сопровождается труднопредсказуемыми изменениями массы, поставил вопрос о реальном содержании никеля в продуктах металлизации. В этой связи образцы, полученные в некоторых из описанных выше экспериментов, проанализировали рентгенолюминесцентным методом (табл. 1), из результатов которого видно, что реальное количество никеля не пропорционально количеству прошедшего через раствор заряда Q , а также не соответствует массе металла, рассчитанной по закону Фарадея, что свидетельствует о наличии побочных процессов. Интересно отметить, что в двух опытах количество никеля превысило теоретически возможное, причем, если в эксперименте XVI избыток мал и мог бы считаться ошибкой, в эксперименте XV им невозможно пренебречь. Вместе с тем, учитывая очевидные потери железа и тот факт, что в эксперименте V масса образца непредсказуемо возросла, как если бы в системе появилось на 0.20 г больше металлического железа, можно предположить, что наблюдаемому изменению массы соответствует выражение $\Delta m = m_1 - m_0 = \Delta m_{Fe} + m_{Ni(ЭХ)} + m_{Ni(X)} + m_{дплн}$, где m_0 и m_1 – экспериментально наблюдаемая масса образца до и после металлизации, а Δm_{Fe} , $m_{Ni(ЭХ)}$, $m_{Ni(X)}$ и $m_{дплн}$ – реальные и нам в действительности неизвестные: масса перешедшего в раствор железа (отрицательная величина), количества электрохимически и химически осажденного никеля и масса дополнительно оседающего неизвестного вещества, имеющего аморфную либо очень слабо кристаллизованную структуру, что не позволяет его идентифицировать с помощью рентгенофазового анализа (рис. 9).

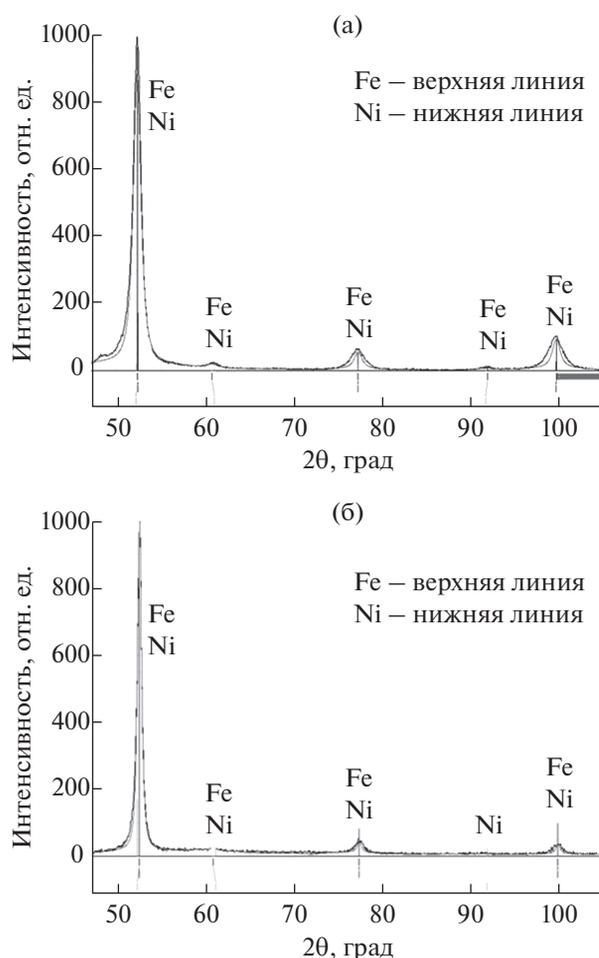


Рис. 9. Рентгенограммы продуктов никелирования: а – эксперимент XII (частицы сферические), б – эксперимент XIV (частицы осколочные).

Как и в случае продуктов пробных опытов, проводимых с водными растворами, были сделаны СЭМ-фотографии с целью сравнения продуктов экспериментов XII и XIV с их необработанными предшественниками (рис. 10).

На представленных СЭМ-фотографиях видно, что в продуктах никелирования сферические частицы более агломерированы в сравнении с молотыми. Тем не менее, это не дает однозначного ответа на вопрос о том, является ли наблюдаемый эффект результатом воздействия магнитного поля, так как судя по сгруппированности сферических частиц в необработанном порошке, существовала вероятность того, что нанесение никеля лишь усилило изначальную тенденцию. Тот факт, что подобной агломерации не наблюдается в молотом порошке, ослабляет предположение о возможности побочного влияния поля. В то же время оплывшие формы никелированных сферических частиц, напоминающих застывший воск, скорее говорят в пользу того, что методом вра-

Таблица 1. Концентрации никеля в образцах, обнаруженных посредством рентгенолюминесцентного анализа, величина заряда, пропущенная через раствор, и масса избыточного никеля в нанесенном покрытии

Количественные параметры	Эксперимент								
	III	IV	V	VI	VIII	XIII	XIV	XV	XVI
$x_{\text{экс}}(\text{Ni})$, мас. %	2.93	1.21	0.38	1.17	0.30	4.27	2.46	15.53	1.24
Q , Кл	4095	1858	1988	1854	1389	4683	4683	4713	2016
Δm_{Fe} , г	0.24	0.65		0.85	0.56	1.28	0.27	3.44	0.34
$m_{\text{неизв}}$, г	–	–	0.20	–	–	–	–	–	–
m_{Ni} , г	0.60	0.24	0.08	0.23	0.06	0.83	0.50	3.04	0.63
$m_{\text{Ni изб}}$, г	–	–	–	–	–	–	–	1.61	0.017

Примечание. $x_{\text{экс}}(\text{Ni})$ – массовая доля никеля в продукте электрохимической обработки;

$Q = \int I(t)dt$ – суммарный заряд, прошедший через электролит за время процесса;

Δm_{Fe} – экспериментально наблюдаемая потеря массы железа; $m_{\text{неизв}}$ – экспериментально доказанный прирост вещества неизвестного состава; m_{Ni} – масса осажденного никеля по результатам рентгенолюминесцентного анализа; $m_{\text{Ni изб}}$ – масса никеля, избыточная по отношению к теоретически возможному количеству согласно закону Фарадея.

щающегося магнитного поля действительно получают сплошные металлические покрытия. Данный вывод, правда, нельзя сделать в случае дробленных частиц, прежде всего по причине неправильности их формы, скрывающей данный эффект. Однако представленные на рис. 9 рентгенограммы констатируют факт наличия никеля в обоих образцах.

Несмотря на то, что описанные выше процессы очевидно нуждаются в более глубоких исследованиях, собранные наблюдения дают возможность сделать предположения о превращениях, происходящих во время электролиза. Во-первых, как видно из диаграммы на рис. 4, именно в кислых растворах продукты никелирования получают наиболее высокопроводящими, что достигается только посредством использования графитового анода. При этом применение анодной сборки с карбонильным никелем (эксперименты IV и V) значительно снижает способность никелированного порошка проводить электрический ток. Сходный эффект наблюдается и при металлизации с графитовым анодом в растворе безводного хлорида никеля (эксперимент VIII) или в растворе, в котором предварительно проводили металлизацию с использованием никелевой анодной сборки (эксперимент XVI на первом этапе). Данные факты наводят на мысль о конкурирующих процессах образования на поверхности частиц пассивирующего слоя и его разрушения в результате взаимодействия с кислым электролитом и осаждения никеля. Данная версия подкрепляется значительным улучшением проводящих качеств порошка, наблюдаемого в эксперименте XVI после его тщательной отмывки по завершении первого этапа и осуществления металлизации заново при pH 1–2. Добавление же NaOH в экспериментах X и XI, сделанное для нивелирования действия кислоты на железный порошок, очевидно,

лишь способствовало образованию пассивирующего слоя и, как результат, повышению удельного сопротивления продукта. Пассивации частиц, должно быть, способствует и избыток в растворе железа. Однако, поскольку условием его нахождения в нем является способствующая депассивации кислая среда, влияние Fe^{3+} остается незначительным. Как показывает результат эксперимента VI, проводящие свойства полученного продукта вполне удовлетворительны.

Во-вторых, анодные процессы, происходящие в разных условиях, очевидно имеют отличия, о чем свидетельствует ряд фактов. В то время как в ходе электролиза этиленгликолевого раствора $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуются продукты окисления растворителя, включающие гликолевую и щавелевую кислоты [41], а также некоторое количество HCl, стабильная нейтральность электролита при применении содержащей никелевый порошок анодной сборки наводит на мысль, что в этом случае образующиеся кислоты взаимодействуют с металлом анода, таким образом, попадая в раствор уже в виде анионов и хелатных комплексов, которые, скорее всего, и ответственны за пассивацию поверхности частиц. Это отчасти подтверждается ухудшением проводящих свойств металлизированного порошка, наблюдаемым при увеличении концентрации электролита в эксперименте IV, увеличением массы образца за счет “неизвестного вещества” в эксперименте V (табл. 1), а также эффектами в эксперименте XVI, описанными выше. Не имеющие же возможности прореагировать подобным образом в случае использования графитового анода продукты анодного окисления являются причиной снижения pH. На это указывает и более высокая проводимость растворов, использованных с графитовым анодом, и медленный рост тока в первые 30 мин в экспериментах V

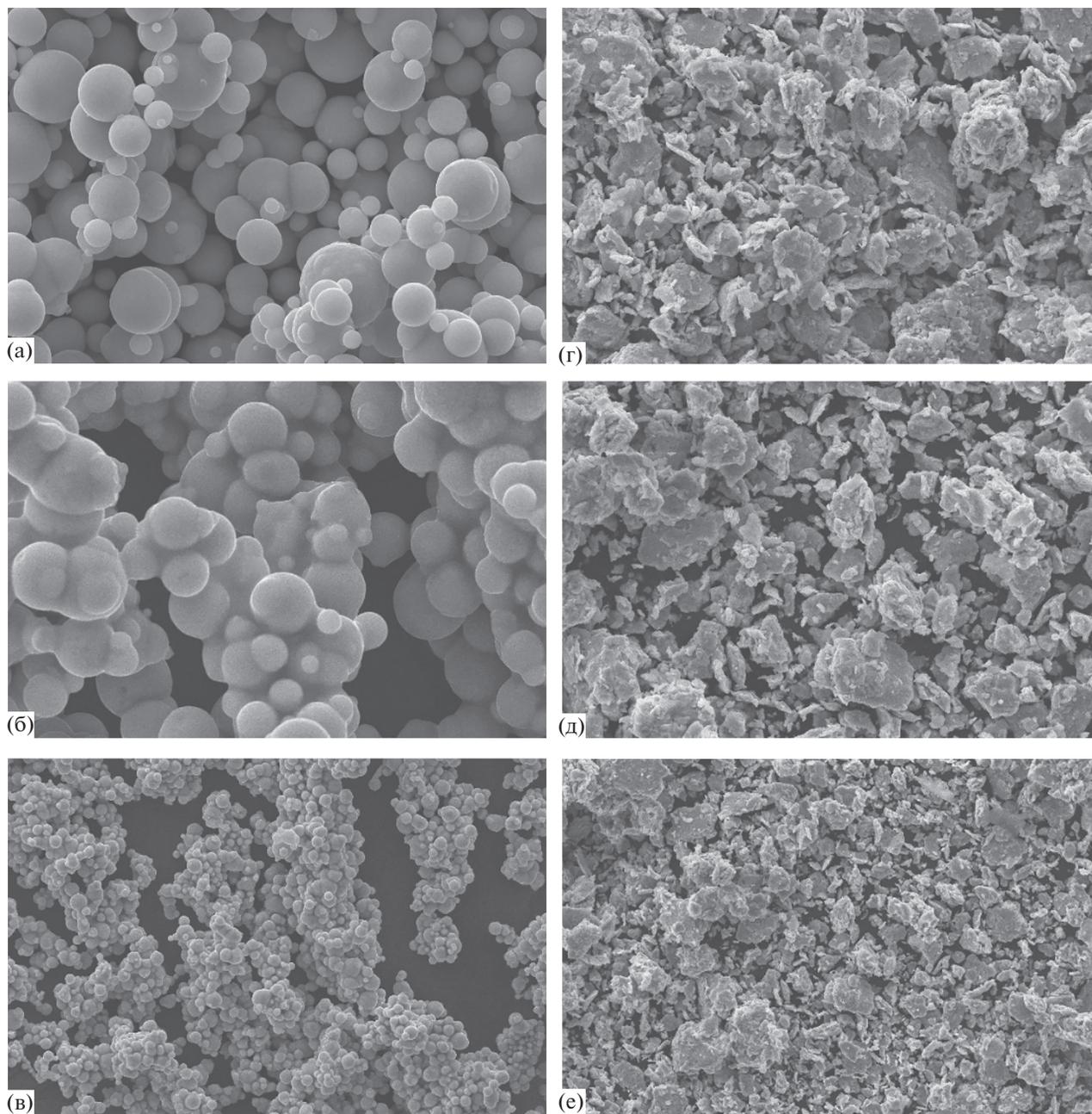


Рис. 10. Эксперимент XII (сферические частицы): а – изначальный порошок (масштабный отрезок – 10 мкм) и б, в – продукт его никелирования (масштабные отрезки – 10 и 50 мкм). Эксперимент XIV (продукт помола в гептане, осколочные частицы): г – изначальный порошок (масштабный отрезок – 50 мкм) и д, е – продукт его никелирования (масштабные отрезки – 50 и 100 мкм).

и XVI, причем резкий скачок тока в последнем, проводимом с применением оставшегося после эксперимента V электролита и графитового анода, скорее всего, свидетельствует о накоплении достаточного количества кислоты и изменении типа проводимости раствора [42]. При этом нарастание никелевых дендритов на аноде в опытах с анодной сборкой (эксперименты IV и V) и эксперименте VIII, осуществленном с графитовым

анодом и раствором безводного хлорида никеля в этиленгликоле, предположительно отражает процесс восстановления иона Ni^{3+} , образующегося при анодном окислении Ni^{2+} [42]. В то время как в опытах, в которых наблюдали падение pH, ион Ni^{2+} всегда был окружен шестью молекулами воды, образующими первую координационную сферу [43], в остальных процессах либо изначально присутствовали (эксперимент VIII), либо об-

разовывались (эксперименты IV и V) ионы никеля, непосредственно сольватированные этиленгликолем [43], что предоставляло возможность прямого взаимодействия с ним иона Ni^{3+} , в результате чего он мог неконтролируемо восстанавливаться до металла.

В-третьих, судя по непропорциональности количества осажденного металла прошедшему через электролит суммарному заряду (табл. 1), продукты анодных процессов, скорее всего, оказывают влияние на катодные превращения. Частичное растворение железа наблюдалось как при низком рН, так и в процессах, где электролит оставался нейтральным (эксперименты IV, V и VIII), однако, причины этих потерь, очевидно, разные. В то время как присутствие кислой среды является фактором, ожидаемо вызывающим переход железа в раствор, в случае нейтральных электролитов его растворение могло быть результатом взаимодействия с никелевыми хелатными комплексами с образованием еще более прочных комплексов. Данная версия отчасти подтверждается возможностью обнаружить посредством роданида аммония ион Fe^{3+} в кислых растворах и невозможностью это сделать в нейтральных. В то же время известно, что оксалатные хелаты Fe^{3+} обладают высокой прочностью, и стабильность таких комплексов падает в ряду $Fe^{3+} \gg Ni^{2+} > Fe^{2+}$ [40, 44]. Поэтому, если помимо основного электрохимического процесса движущей силой превращений на катоде при нейтральном рН является образование оксалатных комплексов железа(III), то возможно предположить, что переходящее в раствор железо может выступать в качестве восстановителя никеля. При этом, ввиду того, что появление никеля, осажденного сверх теоретически возможного согласно закону Фарадея, было экспериментально зарегистрировано только в экспериментах XV и XVI, в которых электролит был кислым, возможно предположение, что фактором, влияющим на химическое восстановление никеля, может выступать процесс взаимодействия железа с кислотами, сопровождаемый переходом Fe^{2+} в Fe^{3+} , что косвенно подтверждается некоей “корреляцией” между очевидными количествами “лишнего” никеля и потерянного железа (табл. 1). В то же время в настоящий момент данная гипотеза опирается исключительно на результаты рентгенолюминесцентного анализа, данные о массовых изменениях образцов и наблюдения за ходом процессов, по причине чего не представляется возможным сказать определенно, имело ли место химическое восстановление никеля во всех экспериментах или только в некоторых, каковы условия реакции и существует ли пороговая концентрация для ее начала, является ли данный процесс доминирующим, а также то, участвует ли в восстановлении металла этиленгликоль. При

этом, судя по тому, что в эксперименте XV металлизированный порошок оказался в области, где раствор мог иметь концентрацию, близкую к насыщению, химическому восстановлению никеля должно способствовать высокое содержание хлорида никеля и нагревание.

ВЫВОДЫ

Изначально имевшая сугубо технологические задачи, данная работа показала действенность метода, основанного на гальваническом никелировании порошков карбонильного железа при непрерывном их перемешивании вращающимся магнитным полем. В частности, в результате металлизации наблюдалось улучшение проводящих свойств порошков на 1.3–6.3 порядков в зависимости от свойств конкретного изначального материала, причем наиболее электропроводные из продуктов обработки имели удельное сопротивление на уровне 0.65 мОм м. Полученные данные дают основание полагать, что гальваническая обработка непрерывно вращающихся и при этом удерживаемых в контакте с остальным порошком частиц позволяет создавать на их поверхностях сплошные покрытия.

Использование в электрохимическом никелировании растворов на основе этиленгликоля повысило эффективность металлизации в сравнении с проведением процесса в водных растворах. Данный этиленгликолевый растворитель видится технологически более предпочтительным, растворы практически не требуют регенерации, нуждаясь лишь в периодическом пополнении содержания хлорида никеля, что имеет ценность с позиций экологии. В результате проделанной работы выявлены основные факторы, оказывающие отрицательное и положительное влияние на формирование продукта с высокой проводимостью. В то время как первые включают использование никелевого анода, абсолютное отсутствие воды, повышение рН электролита, способствующие образованию на поверхности металлизированных частиц пассивирующего слоя, а также плохую отмывку продукта, вторые связаны с никелированием в кислых высококонцентрированных электролитах с графитовым анодом, что способствует разрушению пассивирующего покрытия. При этом, ввиду падения сопротивления растворов с температурой, высокие токи, разогревающие раствор и ускоряющие осаждение, также находятся в числе положительных факторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность РФФИ № 19-53-12039, а также Д.А. Ксенофонтову (МГУ им. М.В. Ломоносова) за полученные данные РФА, А.И. Драчеву (АО “ГНИИХТЭОС”) за сделанные СЭМ-фотогра-

фии, а также Л.А. Галимовой и А.Е. Чернышеву (АО “ГНИИХТЭОС”) за помощь в получении особо ценных сведений о химическом составе синтезированных нами продуктов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ishigure, Y., Iijima, S., Ito, H., Ota, T., Unuma, H., Takahashi, M., Hikichi, Y., and Suzuki, H., Electrical and elastic properties of conductor-polymer composites, *J. Mater. Sci.*, 1999, vol. 34, p. 2979. <https://doi.org/10.1023/A:1004664225015>
- Kikegawa, K., Kuhara, R., Kwon, J., Sakamoto, M., Tsuchiya, R., Nagatani, N., and Nonomura, Y., Physical origin of a complicated tactile sensation: ‘shittori feel’, *R. Soc. Open Sci.*, 2019, vol. 6, p. 190039. <https://doi.org/10.1098/rsos.190039>
- Oh, J.-S., Sohn, J.W., and Choi, S.-B., Material Characterization of Hardening Soft Sponge Featuring MR Fluid and Application of 6-DOF MR Haptic Master for Robot-Assisted Surgery, *Materials*, 2018, vol. 11, p. 1268. <https://doi.org/10.3390/ma11081268>
- Волков, А.И., Жарский, И.М. *Большой химический справочник*, Минск: Современная школа, 2005. 608 с. [Volkov, A.I. and Zharskiy, I.M., *Comprehensive Handbook of Chemistry* (in Russian), Minsk: Sovremennaya Shkola, 2005. 608 p.]
- Бахтияров, А.В., Степанов, Г.В., Стороженко, П.А. Способ и устройство с вращающимся магнитом для электрохимической металлизации магнитных порошков, Пат. 2684295 (Россия). 2018. [Bakhtiyarov, A.V., Stepanov, G.V., and Storozhenko, P.A., Method and apparatus supplied with a rotating magnet for electrochemical metallization of magnetic powders, Patent 2684295 (Russia), 2018.]
- Petek, T., Hoyt, N.C., Savinell, R.F., and Wainright, J.S., Characterizing Slurry Electrodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 1, p. A5001. <https://doi.org/10.1149/2.0011601jes>
- Fleischmann, M. and Oldfield, J.W., Fluidised bed electrodes: Part I. Polarisation predicted by simplified models; Part II. The effective resistivity of the discontinuous metal phase, *J. Electroanal. Chem.*, 1971, vol. 29, no. 2, p. 211. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(71\)80084-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80084-0)
- Kumar, S., Ramamurthy, T., Subramanian, B., and Basha, A., Studies on the Fluidized Bed Electrode, *Intern. J. Chem. Reactor Engineering (article A41)*, 2008, vol. 6, p. 1.
- Oriňakova, R., Kupkova, M., Dudrova, E., Kabatova, M., and Šupicova, M., The Role of Coating in the Cellular Material Preparation, *Chem. Pap.*, 2004, vol. 58, no. 4, p. 236.
- Fečková, Z., Surface Treatment of Powder Material by Metal Coatings – Study of Corrosion Properties, *J. Metals, Materials and Minerals.*, 2007, vol. 17, no. 1, p. 41.
- Lux, A.L. and Gálová, B.M., Electrode Process of Copper and Nickel Deposition on Pressed Iron Powder Electrodes., *Chem. Papers*, 1994, vol. 48, no. 5, p. 330.
- Wolfgang, S., Coated metal powder and method for producing the same, Patent DE19823341 (Germany), 1998.
- Eiki, T., Kiyoshi, T., Youichi, K., and Takahiro, F., Electroplating of fine particles with metal, Patent 4954235 (US), 1990.
- Zhang, J., Yan, S.G., and Wagner, F.T., Method of treating nanoparticles using an intermittently processing electrochemical cell, Patent 2009145772 (US), 2009.
- Hayakawa, H., Ito, M., and Takeda, K., Plating device, Patent JP2011074482 (Japan), 2011.
- Hayakawa, H., Ito, M., and Takeda, K., Plating apparatus, Patent JP2012062566 (Japan), 2012.
- Adzic, R. and Vukmirovic, M., Apparatus and method for the synthesis and treatment of metal monolayer electrocatalyst particles in batch or continuous fashion, Patent 2013056359 (US), 2013.
- Takeshima, E. and Watanabe, Y., Electroplating method for powder, Patent JPH0544083 (Japan), 1993.
- Кремнев, Л.С., Котова, Н.Т. Устройство для электрохимической металлизации порошков, Пат. 1183296 (СССР). 1985. [Kremnev, L.S. and Kotova, N.T., Apparatus for electrochemical metallization of powders, Patent 1183296 (USSR), 1995.]
- Beane, G.L., Johnson, C.E., Kelley, D.R., and Lashmore, D.S., Method for electrochemical fluidized bed coating of powders, Patent 6254757 (US), 2001.
- Beane, G.L., Johnson, C.E., Kelley, D.R., and Lashmore, D.S., Electrochemical fluidized bed coating of powders, Patent WO9741279 (WIPO), 1997.
- Ito, M. and Takeda, K., Apparatus for producing metal-coated particle, Patent JP2010285663 (Japan), 2010.
- Fujii, T., Kojima, Y., Takatsu, K., and Takeshima, E., Electroplating of fine particles with metal, Patent 4908106 (US), 1990.
- Yih, P., Method for electroplating metal coating(s) on particulates at high coating speed with high current density, Patent WO9940241 (WIPO), 1999.
- Yih, P., Method for electroplating of micron particulates with metal coatings, Patent 5911865 (US), 1999.
- Yih, P., Method for electroplating metal coating(s) particulates at high coating speed with high current density, Patent 6010610 (US), 2000.
- Eichman, J.W. and Griego, T.P., Submicron and nano size particle encapsulation by electrochemical process and apparatus, Patent 2002179430 (US), 2002.
- Ito, M., Plating device, Patent JP2014169488 (Japan), 2014.
- Beane, G.L. and Lashmore, D.S., Coating particles in a centrifugal bed, Patent 6287445 (US), 2001.
- Потапов, Ю.М., Мустафин, Р.Х., Кручинина, Н.А. Способ нанесения покрытия на металлические порошки, Пат. 1435397 (СССР). 1988. [Potapov, Yu.M., Mustafin, R.Kh., and Kruchinina, N.A., Method for

- plating on metal powders, Patent 1435397 (USSR), 1988.]
31. Eichman, J.W., Griego, T.P., and Velasquez, G., Electrodeposition apparatus and method using magnetic assistance and rotary cathode for ferrous and magnetic particles, Patent 2003038034 (US), 2003.
 32. Гусев, С.В., Красовский, А.И., Кузьмин, В.П., Мамонов, С.К., Мирошников, Ф.Ф., Моисеев, Г.К., Москвин, Ю.И., Швайков, В.В. Устройство для электролитического нанесения покрытий на порошки, Пат. 1038067 (СССР), 1983. [Gusev, S.V., Krasovskiy, A.I., Kuzmin, V.P., Mamonov, S.K., Miroshnokov, F.F., Moiseyev, G.K., Moskvyn, Yu.I., and Shvaykov, V.V., Apparatus for electrolytic coating of powders, Patent 1038067 (USSR), 1983.]
 33. Горобец, С.В., Горобец, О.Ю., Двойненко, О.К., Лебеда, Г.Л. Влияние магнитостатических полей ферромагнитной подложки на электроосаждение никелевых дендритов. *Физика металлов и металловедение*. 2012. № 113. С. 137. [Gorobetz, S.V., Gorobetz, O.Yu., Dvoynenko, O.K., and Lebeda, G.L., Influence of magnetostatic fields of the ferromagnetic substrate on the electrodeposition of nickel dendrites, *Fizika Metallov i Metallovedeniye* (in Russian), 2012, no. 113, p. 137.]
 34. Тихонов, К.И., Агафонова, Н.И. *Электроосаждение металлов из органических растворителей. Учебное пособие*, Ленинград: Технологический институт, 1979. 84 с. [Tikhonov, K.I. and Agafonova, N.I., *Electrodeposition of metals from organic solvents. A study guide* (in Russian), Leningrad: Technologicheskii Institut, 1979. 84 p.]
 35. Зайченко, А.Д., Сизоненко, О.Н., Тафтай, Э.И., Присташ, Н.С., Торпаков, А.С. Влияние высоковольтной обработки порошковых композиций Fe–Ti–C и Fe–Ti–B–C на изменение их электрического сопротивления. *Электрические контакты и электроды*. – К.: ИПМ НАН України. 2014. С. 129. [Zaichenko, A.D., Sizonenko, O.N., Taftai, E.I., Pristash, N.S., and Torpakov, A.S., Influence of the high-voltage treatment of the Fe–Ti–C and Fe–Ti–B–C pulverulent compositions on their electrical resistance variation. *Elektricheskiye kontakty i elektrody*. – K.: IPM NAN Ukrainy (in Russian), 2014, p. 129.]
 36. Бахвалов, Г.Т., Турковская, А.В. *Коррозия и защита металлов*, Москва: Государственное научно-техническое издание по черной и цветной металлургии, 1947. 400 с. [Bakhvalov, G.T. and Turkovskaya, A.V., *Corrosion and protection of metals* (in Russian), Moscow: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnikheskoe izdanoe po chiornoj i izvetnoj metallurgii, 1947. 400 p.]
 37. Rose, I. and Whittington, C., *Nickel Plating Handbook*, Brussels: Nickel Institute, 2014. 80 p.
 38. Антихович, И.В., Крупник, С.М., Черник, А.А., Жарский, И.М. Электрохимическое осаждение никелевых покрытий из ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме. *Труды БГТУ. Химия и технология неорган. веществ*. 2011. № 3. С. 8. [Antikhovitch, I.V., Krupnik, S.M., Chernik, A.A., and Zharskiy, I.M., Electrochemical deposition of nickel coatings from acetate-chloride-based electrolytes in the pulsed mode, *Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorgan. veschestv* (in Russian), 2011, no. 3, p. 8.]
 39. Пеганова, Н.В. Автореф. дис. “Электроосаждение никеля из разбавленных по металлу ацетатно-хлоридных электролитов никелирования в условиях стационарного и импульсного режимов электролиза”. Москва: Кафедра технологии электрохимических производств РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. [Peganova, N.V., An abstract of the thesis “Electrodeposition of nickel from acetate-chloride solutions for metal electroplating at low concentrations of nickel in the steady-state and pulsed modes of electrolysis” (in Russian), Moscow: Chair of Electrochemical Production Technologies at RCTU after D.I. Mendeleev, 2008.]
 40. Лурье, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*, М.: Химия, 1971. 456 с. [Lurye, Yu.Yu., *Analytical Chemistry Handbook* (in Russian), M.: Khimiya, 1971. 456 p.]
 41. Hammerich, O., *Chapter 16. Anodic Oxidation of Oxygen-Containing compounds. Organic Electrochemistry. Book 2*, Baizer, M.M. and Lund, H., Eds, N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1989, p. 485.
 42. Фиалков, Ю.Я., Грищенко, В.Ф. *Электровыделение металлов из неводных растворов*, Киев: Наук. думка, 1985. 242 с. [Fialkov, Yu.Ya. and Grischenko, V.F., *Electroextraction of metals from non-aqueous solutions* (in Russian), Kiev: Nauk. dumka, 1985. 242 p.]
 43. Lond, P.B., Salmon, P.S., and Champeney, D.C., Structure of Ni²⁺ Solutions in Ethylene Glycol by Neutron Diffraction: An Observed Hydrogen Bond between the Solvent Ligands in the First and Second Cation Coordination Shells?, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, p. 6420.
 44. Hiroshi, O. and Brimblecombe, P., Potential Trace Metal-Organic Complexation in the Atmosphere, *The Scientific World Journal*, 2002, vol. 2, p. 767. <https://doi.org/10.1100/tsw.2002.132>

УДК 621.355

ВЛИЯНИЕ МОЛЯРНОСТИ ВОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. Л. В. Табулина^{а, *, **}, В. А. Лабунюв^а, Д. В. Грапов^{а, ***}, Ю. М. Кукуть^а,
К. В. Иванов^а, А. В. Бильдюкевич^б, А. А. Шустиков^б

^аУчреждение образования “Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники”,
Минск, Беларусь

^бИнститут физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

*e-mail: tabulina_ludmila@rambler.ru

**e-mail: l.tabulina@bsuir.by

***e-mail: dzmitry_hrapau@bsuir.by

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

После доработки 11.02.2021 г.

Принята к публикации 16.03.2021 г.

Исследовано влияние молярной концентрации водных электролитов на емкостные характеристики суперконденсаторов (СК), в которых в качестве электродных материалов использованы аморфный углерод или углеродные нанотрубки. В качестве электролитов использованы водные растворы серной кислоты с концентрацией 1–6 М. Показано, что удельная емкость СК существенно зависит от концентрации электролита, свойств электродного материала, методов обработки углеродных материалов для увеличения их смачиваемости водными электролитами.

Ключевые слова: суперконденсатор, углеродные электроды, водные электролиты

DOI: 10.31857/S0424857021110086

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы (СК) – это устройства для хранения энергии, принцип функционирования которых основан на зарядке емкости двойного электрического слоя, формирующегося на границе электрод/электролит. Эксплуатационные характеристики СК обусловлены отсутствием в них электролитических реакций в процессах заряда–разряда, т.е. критическим при их эксплуатации является омическое сопротивление [1]. В большой степени мощность и энергия устройств СК определяются электрическими свойствами материалов электродов, поэтому многочисленные исследования и разработки устройств СК направлены на поиск новых электродных материалов с улучшенными характеристиками. Важную роль в функционировании СК имеют и свойства электролитов, от которых зависит их внутреннее сопротивление [2]. Вследствие этого влияние физико-химических свойств электродных материалов и электролитов на энергетические характеристики устройств СК необходимо рассматривать комплексно. Результаты, представленные в научных публикациях, не всегда однозначны из-за разных способов изготовления электродов и использова-

ния отличающихся по физико-химическим свойствам электролитов.

Цель настоящей работы состоит в исследовании комплексного воздействия электродных составляющих СК из разных углеродных материалов и молярной концентрации водных электролитов на энергетические свойства этих изделий. В работе изучено влияние концентрации электролита на удельную емкость СК и эффект смачивания, который определяет степень контакта водного электролита с поверхностью электродного материала [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования устройств СК в работе использованы: аморфный углерод (марка П-803) и многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) фирмы “Fibermax” (Китай). Модельная конструкция СК представлена на рис. 1. Обкладки корпуса с токопроводящими контактными площадками изготовлены из фольгированного стеклотекстолита. Графитовые прокладки выполнены из графитовой бумаги (прессованные хлопья пиролитического графита) толщиной 0.8 мм. Они

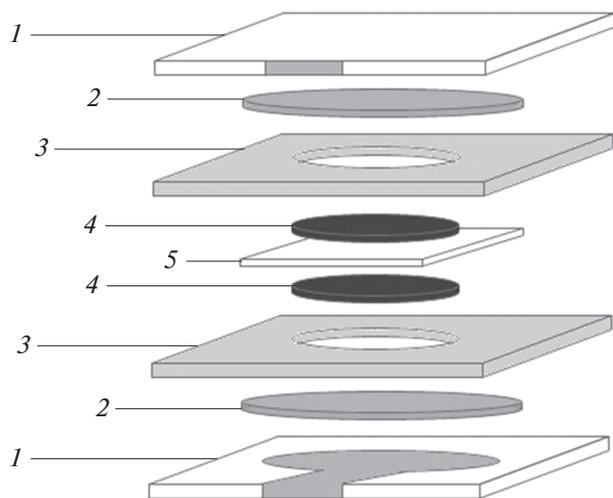


Рис. 1. Модельная конструкция суперконденсатора: 1 – обкладка корпуса с контактной площадкой; 2 – графитовые прокладки; 3 – трафаретный слой; 4 – электродный материал; 5 – мембрана-сепаратор.

использованы для защиты токопроводящей системы обкладок от коррозии при измерениях емкостных характеристик СК. В отверстия площадью 1 см^2 трафаретного слоя, изготовленного из полиимидной пленки толщиной 100 мкм , размещали электродный материал. В качестве мембраны-сепаратора в СК использована полисульфоновая пленка толщиной 80 мкм со сквозными порами размером $50\text{--}100 \text{ нм}$ (ТУ ВУ 100185198.091-2008). Герметизацию электродного материала и электролита осуществляли зажимами из нержавеющей стали. В качестве электролитов в СК использованы растворы серной кислоты (H_2SO_4) с концентрацией $1\text{--}6 \text{ М}$. Для повышения смачиваемости углеродных материалов водными электролитами использованы: 1 – обработка электродного материала в парах изопропилового спирта ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) до сборки СК; 2 – электролит с добавкой $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в соотношении электролит : спирт – $9 : 1$ (объемно) [3]. Обработку углеродных материалов в парах $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ осуществляли в емкости с притертой крышкой, на дне которой находился спирт, над поверхностью которого на подставке размещали углеродный материал. Длительность обработки составляла $\sim 8 \text{ ч}$. Исследование влияния $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на удельную емкость СК проводили с использованием аморфного углерода и 1 М водного раствора H_2SO_4 . Используемые в работе H_2SO_4 и $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ имели классификацию “х. ч.”.

Для определения поверхностных свойств использованных электродных материалов измерены значения их удельной поверхности по адсорбции азота на приборе NOVA 2200 (Quantachrome Corp. США). Структурные характеристики УНТ

исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектры КР), элементный состав изучен рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией (РЭДС). Данные ПЭМ получены на микроскопе JEOL 100 CX (Япония), спектры КР – на конфокальном микроскопе Confotee NR (Беларусь) при длине лазерного излучения 473 нм , спектры РЭДС – на приборе Bruker (Япония). Энергетические характеристики СК изучали на потенциогальваностате METRONM AUTOLAB PGStat 302N (Нидерланды) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), используя симметричную двухэлектродную схему измерения при параметрах: окно потенциала $\pm 1 \text{ В}$, скорость развертки потенциала 0.1 В/с , 10 циклов развертки. Значения удельной емкости рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{уд}} = \frac{Q}{\Delta V m}, \quad (3)$$

где Q – заряд (Кл), в СК, ΔV – диапазон развертки потенциала (В), m – масса электродного материала (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным адсорбционных исследований, значения удельной поверхности аморфного углерода и УНТ соответственно равны 620 и $286 \text{ м}^2/\text{г}$. Снимок ПЭМ и спектр КР УНТ представлены на рис. 2. Снимок ПЭМ показывает, что основную часть массива УНТ составляют различающиеся по диаметру УНТ, объединенные в жгуты. Материал содержит примеси в виде бесформенных конгломератов (рис. 2а). На спектре КР УНТ (рис. 2б) зарегистрированы полосы в областях $1300\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ (D-полоса) и $1500\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ (G-полоса). D-полоса соответствует колебаниям связей C–C в аморфном углероде, либо в дефектных участках стенок УНТ, G-полоса – графеновой структуре УНТ.

Анализ элементного состава массива УНТ (данные РЭДС) показывает, что он содержит углерод, кислород, алюминий, железо, соответственно, мас. %: $96.50, 1.38, 0.70, 1.33$. Высокое содержание углерода в этом материале указывает на принадлежность основной доли примесей в массиве УНТ аморфному углероду, что является одной из причин появления D-полосы на спектре КР массива УНТ. Элементный состав УНТ также показал, что содержание кислородсодержащих групп в структуре компонентов его массива является незначительным. Это указывает на гидрофобные свойства этого материала. Кроме того, низкое содержание ионов железа (металла с переменной валентностью) в массиве УНТ снижает вероятность появления фарадеевских эффектов

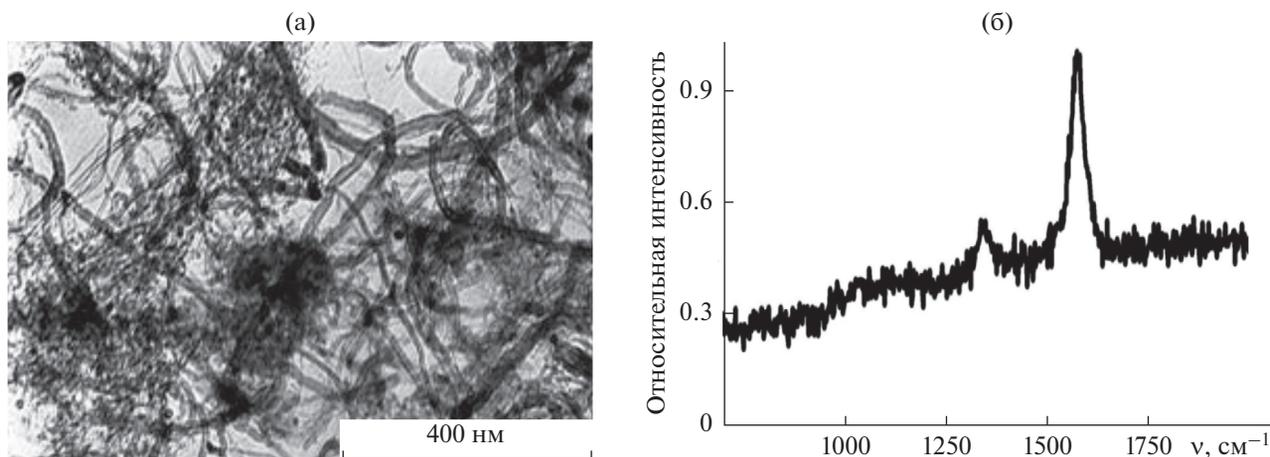


Рис. 2. Снимок ПЭМ (а) и спектр КР (б) УНТ.

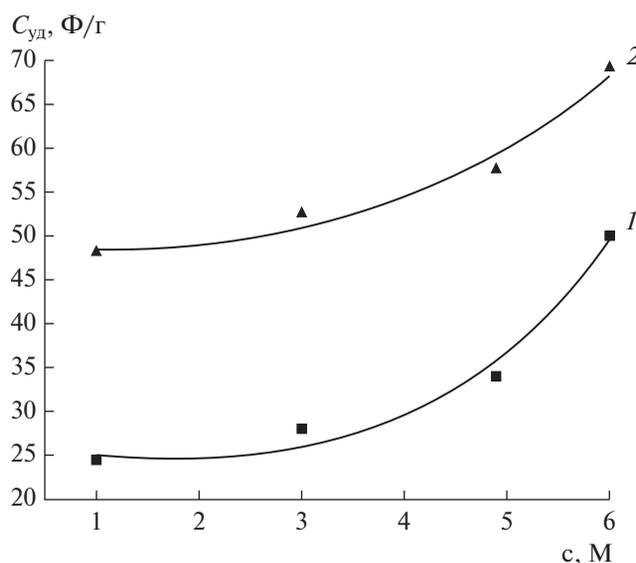


Рис. 3. Зависимости $C_{уд}$ СК от концентрации H_2SO_4 . Электродные материалы: 1 – активированный уголь; 2 – УНТ.

[1] при исследовании емкостных характеристик конструкций СК с этим материалом.

Сопоставление значений $C_{уд}$ СК, в которых были использованы разные варианты воздействия C_3H_7OH на аморфный углерод: в парах, либо при введении C_3H_7OH в электролит, показало, что 1-й вариант эффективнее. Значение $C_{уд}$ СК для 1-го варианта равно 30 Ф/г, для 2-го – 5 Ф/г. Вследствие этого, последующие исследования влияния молярной концентрации электролита на емкостные характеристики СК проводили для конструкций, в которых использованы электродные материалы, подвергнутые обработке в парах C_3H_7OH .

Влияние молярной концентрации электролитов на емкостные характеристики исследованных СК иллюстрируют данные рис. 3. Их анализ указывает на последовательное возрастание значений $C_{уд}$ СК при увеличении молярной концентрации электролита. Достигаемые значения $C_{уд}$ СК при одинаковых молярных концентрациях H_2SO_4 выше для СК с электродами из УНТ, несмотря на то, что значение удельной поверхности УНТ по сравнению с аморфным углеродом примерно в 2 раза ниже (рис. 3, кривые 1, 2).

На рис. 4 представлены графики ЦВА СК, в конструкциях которых были использованы массивы УНТ и электролиты с разной молярной концентрацией H_2SO_4 . Они совпадают с приведен-

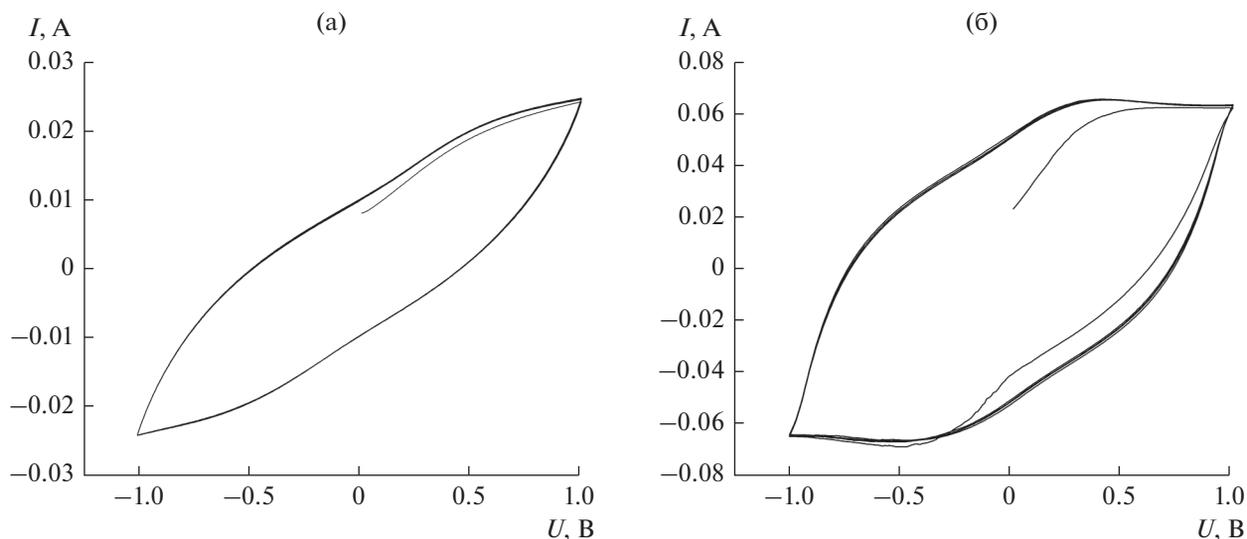


Рис. 4. Графики ЦВА СК с электролитами: а – 1 М, б – 6 М H_2SO_4 .

ными в работе [4]. На рис. 4 графики ЦВА показывают, что увеличение молярной концентрации H_2SO_4 в электролитах способствует не только увеличению значений $C_{\text{уд}}$ СК, но приближает форму кривой ЦВА к прямоугольной (рис. 4б). Это свидетельствует о снижении внутреннего сопротивления СК и повышении их КПД [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить:

- увеличение молярной концентрации электролита способствует повышению удельной емкости СК и приближает форму графика ЦВА к прямоугольной;

- достигаемые значения удельной емкости СК зависят от свойств электродных материалов, но величина их удельной поверхности не гарантирует пропорционального увеличения емкости СК;

- достигаемые значения удельной емкости СК существенно зависят от методов, направленных на улучшение смачивания электродного материала электролитом.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*, N.Y.: Kluwer Academic. Plenum Publishers, 1999, 366 p.
2. Conzalez, A., Goikolea, E., Barrera, J.A., and Mysyk, R., Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 58, p. 1189.
3. Gromadskyi, D.G., Chae, Ju.H., Norman, S.A., and Chen, G.Z., Correlation of energy storage performance of supercapacitor with iso-propanol improved wettability of aqueous electrolyte on activated carbon electrodes of various densities, *Appl. Energy*, 2015, vol. 159, p. 39.
4. Zhang, X., Wang, X., Jiang, L., Wu, H., Wu, Ch., and Su, Ji, Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons, *J. Power Sources*, 2012, vol. 216, p. 290.