Том 57, номер 7, 2021

Специальный выпуск на основе докладов на 15-м Международном Совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (Черноголовка, 30 ноября—07 декабря 2020 г.)

XV Международное Совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела"	
Н. Г. Букун, Б. М. Графов, Ю. А. Добровольский, А. В. Писарева	381
Электрические и диэлектрические свойства стекол системы Sb ₂ O ₃ –PbCl ₂ –AgCl	
О. Бошак, М. Кублиха, П. Костка, С. Минарик, М. Доманкова, Д. Ле Кок	382
Экспериментальное исследование и моделирование электрического транспорта в щелочных антимонитных стеклах	
М. Кублиха, О. Бошак, П. Костка, В. Лабаш, С. Лукич-Петрович, Н. Челич, П. Танушка, М. Кебисек, М. Т. Солтани	390
Влияние температуры на характеристики литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов	
Т. Л. Кулова, А. М. Скундин	402
Электроактивные композиты на основе интеркаляционных соединений лития и материалов с высокими проводящими свойствами: способы получения и электрохимические характеристики	
А. В. Иванищев, И. А. Иванищева, С. Ч. Нам, Дж. Мун	408
Влияние механоактивации на синтез и электрохимические свойства фосфата лития—ванадия	
А. Г. Картушин, И. А. Пуцылов, В. А. Жорин, С. Е. Смирнов, С. А. Фатеев	424
Влияние состава электролита на параметры аккумулятора системы полиимид—литий	
Г. Р. Баймуратова, А. В. Мумятов, Р. Р. Капаев, П. А. Трошин, О. В. Ярмоленко	429
Влияние 15-краун-5 и бензо-15-краун-5 на эффективность работы литиевых аккумуляторов в LiPF ₆ - и LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ -электролитах	
А. А. Слесаренко, Г. З. Тулибаева, Г. Р. Баймуратова, А. В. Юдина, А. Ф. Шестаков, О. В. Ярмоленко	437

ХV МЕЖДУНАРОДНОЕ СОВЕЩАНИЕ "ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИОНИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА"

DOI: 10.31857/S0424857021070112

ХV Международное Совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (15th International Meeting on Fundamental Problems of Solid State Ionics) – (далее – ФПИТТ-2020) состоялось с 30 ноября по 7 декабря 2020 г. на базе Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН) в г. Черноголовке Московской области (Россия).

Совещание ФПИТТ-2020 было посвящено памяти профессора Укше Евгения Александровича – инициатора организации в 80-е годы прошлого века серии региональных семинаров "Ионика твердого тела", продолжающейся в настоящее время в формате международной конференции. Совещание объединяет ученых в области электрохимии, кристаллохимии, физики и химии твердого тела и содействует расширению научных исследований во многих смежных областях, в том числе – в области прикладной электрохимии.

Работа Совещания ФПИТТ-2020 была организована по четырем научным секциям:

Секция 1. Ионные проводники: синтез, структура, свойства и механизмы переноса.

Секция 2. Электродные процессы и электрокатализ на межфазных границах.

Секция 3. Экспериментальные и теоретические методы исследования процессов в твердотельных ионных и смешанных проводниках.

Секция 4. Практическое использование твердотельных электрохимических устройств: топливные элементы, Li-ионные аккумуляторы, ионисторы, сенсоры и др.

В работе Совещания ФПИТТ-2020 приняло участие 210 научных сотрудников, преподавателей высшей школы, студентов и аспирантов, инженеров, технологов, представителей промышленности и бизнеса, из них 30 иностранных ученых, 120 иногородних, 60 представляли Черноголовку.

Было заслушано 93 доклада, 26 из них были представлены приглашенными докладчиками. Десять докладов были сделаны на английском языке: Pawel J.Kulesza (University of Warsaw, Poland), Ilan Riess (Technion, Haifa, Israel), Truls Norby (University of Oslo, Norway), Sang-Cheol Nam (Research Institute of Industrial Science and Technology, Incheon, South Korea), Ondrej Bosak, Marian Kubliha, (Slovak University of Technology, Trnava, Slovakia), Anatoly I. Popov, Janis Kleperis, Ainars Knoks, Gunars Bajars (ISSP University of Latvia, Riga, Latvia).

Стендовых докладов заявлено 146. Представлено на стендовой сессии 105.

В рамках Совещания ФПИТТ-2020 проходила VI Школа для молодых ученых "Материалы для новых электрохимических источников энергии". Проведено 11 лекций ведущих ученых и практиков.

Участники ФПИТТ-2020 представляли 23 города России: Апатиты, Воронеж, Владивосток, Гатчина, Долгопрудный, Екатеринбург, Казань, Киров, Краснодар, Махачкала, Москва, Новосибирск, Новочеркасск, Ростов-на-Дону, Рязань, Санкт-Петербург, Самара, Саратов, Стерлитамак, Уфа, Ухта, Челябинск, Черноголовка.

Международный статус ФПИТТ-2020 подтвержден работой международного организационного комитета и участием представителей 15 стран: Белоруссии, Германии, Израиля, Испании, Казахстана, Китая, Латвии, Норвегии, Польши, России, Словакии, Франции, Чехии, ЮАР, Южной Кореи.

По материалам докладов участников Совещания ФПИТТ-2020 подготовлены 24 статьи для тематического выпуска журнала "Электрохимия".

Оргкомитет выражает благодарность за информационную и финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (проект РФФИ 20-03-22029).

Научному Совету по электрохимии РАН, Центру компетенции НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии ИПХФ РАН.

Особую благодарность Оргкомитет выражает всем участникам конференции, а также авторам статей тематического выпуска журнала "Электрохимия".

От имени Оргкомитета ФПИТТ-2020

Н. Г. Букун, Б. М. Графов, Ю. А. Добровольский, А. В. Писарева

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Sb₂O₃-PbCl₂-AgCl¹

© 2021 г. О. Бошак^{а,} *, М. Кублиха^а, П. Костка^{b, c}, С. Минарик^а, М. Доманкова^а, Д. Ле Кок^d

^аСловацкий Технологический Университет, ул. Боттова, 25, Трнава, 91724 Словакия ^bИнститут структуры горных пород и механики Чешской Академии наук, ул. В Холешовичках, 41, Прага 8, 18209 Чешская Республика

^сПражский Химико-технологический Университет, ул. Техницка, 5, Прага 6, 616628 Чешская Республика

^dУниверситет Ренна, Ренн, F-35000 Франция *e-mail: ondrej.bosak@stuba.sk Поступила в редакцию 30.09.2020 г. После доработки 09.12.2020 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

Электрические и диэлектрические свойства тройных стекол системы Sb₂O₃–PbCl₂–AgCl исследованы в широком интервале температур и частот переменного тока. Данную систему выбрали для исследования, потому что она обладает высокой ионной проводимостью. Стекла состава $(Sb_2O_3)_x$ – $(PbCl_2)_{100 - y - x}$ –(AgCl)_y готовили из высокочистых компонентов методом плавления—закалки. Различные партии таких стекол исследовали, варьируя мольное содержание как Sb₂O₃ (45 ≤ x ≤ 70 мол. %), так и AgCl (5 ≤ y ≤ 25 мол. %). Цвет приготовленных сурьмяно-хлоридных стекол варьирует от желтого до коричневого. Температура стеклования уменьшается с ростом концентрации AgCl. Электропроводность на постоянном и переменном токе и комплексный электрический модуль измеряли в интервале от комнатной температуры до температуры 200°C и в интервале частот от 0.2 до 10^5 Гц. Зависимость электропроводность на постоянном токе от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Электропроводность на постоянном токе при постоянной температуре существенно растет с ростом содержания AgCl или PbCl₂ в стекле. Установлено, что энергия активации проводимости уменьшается после замены PbCl₂ на AgCl с 1 до 0.56 эВ для стекол (Sb₂O₃)₅₀–(PbCl₂)₄₅– (AgCl)₅ и (Sb₂O₃)₅₀–(PbCl₂)₂₅–(AgCl)₂₅. Обсуждается влияние состава исследованных стекол на их электропроводность на переменном токе.

Ключевые слова: стекла на основе оксида сурьмы, электропроводность, ионная проводимость, комплексный электрический модуль

DOI: 10.31857/S0424857021070045

введение

Стекла на основе оксида сурьмы — из большого семейства стекол на основе оксидов тяжелых металлов — весьма перспективны для применений в устройствах нелинейной оптики, таких как сверхбыстрые оптические переключатели и ограничители мощности [1–4]. Они также перспективны для применений в широкополосных оптических усилителях вблизи длины волны 1.5 мкм; силикатные стекла, содержащие сурьму, пробовали применять для оптического усиления в коммуникациях в полосе С (1530–1560 нм) [5].

В системе $(Sb_2O_3)_{1-x}$ -(PbCl₂)_x образуются стабильные бинарные стекла [6, 7], в них вводят добавки оксидов других металлов, таких как MoO_3 или TeO_2 или галогенидов металлов (CuI, LiCl, $ZnCl_2$) [7–15].

Система стекол Sb₂O₃–PbCl₂–AgCl особенно интересна своей высокой ионной электропроводностью, которой она обязана присутствию Ag. В дополнение к высокой электропроводности, эти стекла прозрачны в широком интервале длин волн света (400 нм–6.5 мкм) и потому перспективны для применений в оптоэлектронике [16].

В настоящей работе исследованы стекла, принадлежащие к семействам различного состава, среди которых [Sb₂O₃] \in (45;70), [PbCl₂] \in (5;40) и [AgCl] \in (5;25). Приводятся температуры стеклования T_g приготовленных стекол. Более того, электрические и диэлектрические свойства стекол состава Sb₂O₃—PbCl₂—AgCl приведены в ши-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11.—07.12.2020.

роком интервале температур и частот. Это позволило исследовать зависимости электропроводности на постоянном и переменном токе, а также диэлектрические свойства образцов стекол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стекла готовили, используя стандартные стадии процесса: плавление гомогенизированной смеси исходных соединений, рафинирование, охлаждение, отливание расплава и отжиг стеклянных слитков. Исходные материалы – 99.9% Sb₂O₃ (Acros organics), 99% PbCl₂ (Hichem) и 99.9% AgCl (Alfa Aesar) – тщательно смешивали в агатовой ступке и помещали в плавильную трубку из диоксида кремния. Диоксид кремния – не идеальный материал для приготовления стекол, потому что он постепенно разбавляет расплав стекла. Однако он лучше, чем платина или золото: на оба этих металла могут воздействовать частицы металлов, образующиеся в реакциях окислениявосстановления во время нагревания шихты и процесса плавления стекла [16]. Концентрацию SiO₂ в расплаве удается удерживать ниже наименьшей определяемой концентрации в полуколичественном анализе методом дифференциальной сканирующей калориметрии при условии, что время плавления установлено таким коротким, как это только возможно для получения гомогенного расплава стекла [7]. Во время плавления стекла плавильная трубка заполняется парами от расплава стекла, и это дает возможность избежать контакта расплава с окружающим воздухом и продуктами горения из пламени, используемого для нагревания.

После рафинирования при, приблизительно, 850°С расплав быстро охлаждали до, приблизительно, 600°С и выливали на латунную пластинку, предварительно нагретую до 250°С (близко к температуре стеклования $T_{\rm g}$). После затвердевания образец помещали в печь, нагретую до температуры $T_{\rm g}$, с тем, чтобы снять термически наведенные напряжения. Через несколько часов выдержки при температуре $T_{\rm g}$ печь медленно охлаждали до комнатной температуры [17].

Температуру стеклования $T_{\rm g}$ определяли по линейному наклону при скорости нагрева 10°С/мин, используя дифференциальный сканирующий калориметр TA Instruments DSC Q20.

Образцы для измерения электрических и диэлектрических свойств отрезали и полировали, контактные поверхности покрывали слоем проводящего графита. Проводимость на постоянном токе определяли, измеряя электрический ток, проходящий через образец при постоянном напряжении 10 В, наложенном с помощью инструмента Novocontrol Concept 90 в интервале температур 20–200°С. Ток измеряли пикоамперметром

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

Keithley 6517B, а температуру — Pt/PtRh-термопарой, с точностью $\pm 1^{\circ}$ C. Температурную зависимость проводимости на постоянном токе измеряли при увеличении температуры со скоростью 5°C/мин [16].

Измерения на переменном токе (от 20 до 150°С) проводили с помощью высокоточного LCR-тестера Hioki 3522-50 в области частот 100 Гц—100 кГц. Их вели ступенями по 10°С, с выдержкой при постоянной температуре в течение 20 мин [9, 18, 19]. В типичном случае с ростом частоты влияние электронного переноса увеличивалось, так что при высоких частотах можно видеть влияние химических элементов, которые существуют в различных валентных состояниях (Sb³⁺, Sb⁵⁺, W⁶⁺, W⁵⁺).

РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 1 даны аббревиатуры составов стекол и, соответственно, их составы, выраженные в мольных процентах. Таблица также суммирует электрические и диэлектрические свойства, которые будут описаны ниже. На рис. 1 показаны зависимости температуры стеклования T_g от содержания AgCl в исследованных стеклах Sb₂O₃-PbCl₂-AgCl. Значение T_g уменьшается с ростом содержания AgCl в обоих стеклах с содержанием 50 и 70 мол. % Sb₂O₃. Температурная зависимость проводимости на постоянном токе σ_{dc} для исследованных стекол показана на рис. 2. В интервале температур между комнатной температурой и 200°С эта зависимость подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\sigma_{\rm dc} = \sigma_0 \exp(iE_{\rm dc}/kT), \qquad (1)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, E_{dc} — энергия активации проводимости, k — постоянная Больцмана, T — термодинамическая температура. Найденные параметры уравнения (1) для линейных участков температурной зависимости проводимости на постоянном токе приведены в табл. 1.

Проводимость на переменном токе σ_{ac} стекол Sb₂O₃-PbCl₂-AgCl возрастает с ростом температуры и частоты. На рис. 3 показаны частотные зависимости проводимости на переменном токе, измеренные при 150°С. Зависимость проводимости на переменном токе от частоты можно описать следующей формулой:

$$\sigma_{\rm ac} = \sigma_{01} + A f^n, \qquad (2)$$

где f — частота, A и n — параметры. Значение σ_{01} соответствует проводимости на постоянном токе, эти значения для температуры 150°С приведены в табл. 1. Значение σ_{01} может содержать ошибку, потому что оно получено экстраполяцией, а также из-за того, что вклад других носителей элек-

Таблица 1. Параметры стекол Sb₂O₃–PbCl₂–AgCl: аббревиатуры составов стекол, составы в мол. %, энергии активации проводимости E_{dc} , предэкспоненциальные множители σ_0 , электропроводность σ_{dc} при 150°C. Параметры частотной зависимости проводимости на переменном токе вычислены с помощью аппроксимации уравнения $\sigma_{ac}(f) = \sigma_{01} + A_{f}^{a}$ из результатов измерений при 150°C

Образец	Символ	$Sb_2O_3, \%$	PbCl ₂ , %	AgCI, %	$E_{ m dc}, {\mathfrak sB}$	$\sigma_{dc} \times 10^9 (150^{\circ}C),$ C_M/M	$\sigma_{01} \times 10^9 (150^\circ C),$ $C_{M/M}$	$A \times 10^9 (150^\circ \mathrm{C}),$ $\mathrm{C}_{M/M}$	N (150°C)	$E_{r}, \Im B$
A45-05		50	45	05	1.00 ± 0.01	2.12	9.6 ± 1.7	0.11 ± 0.01	0.77 ± 0.02	
A40-10	•	50	40	10	0.91 ± 0.01	37.20	54 ± 4	1.3 ± 0.1	0.68 ± 0.01	
A35-15		50	35	15	0.76 ± 0.01	598.8	592 ± 11	8.9 ± 0.5	0.65 ± 0.01	0.76 ± 0.03
A30-20	▼	50	30	20	0.66 ± 0.01	6583	8480 ± 60	45 ± 1	0.61 ± 0.01	0.63 ± 0.04
A25-25	•	50	25	25	0.56 ± 0.03	36560	63700 ± 800	254 ± 40	0.56 ± 0.02	0.57 ± 0.09
B25-05		70	25	05	0.98 ± 0.03	11.03	27 ± 3	0.50 ± 0.06	0.69 ± 0.01	
B20-10	•	70	20	10	0.90 ± 0.01	38.45	65 ± 5	1.3 ± 0.1	0.69 ± 0.01	
B15-15		70	15	15	0.78 ± 0.01	334.2	333 ± 8	5.9 ± 0.3	0.66 ± 0.01	0.82 ± 0.21
B10-20	▼	70	10	20	0.70 ± 0.01	1057	1360 ± 30	10 ± 1	0.68 ± 0.01	0.71 ± 0.05
B05-25	•	70	05	25	0.74 ± 0.01	383.8	598 ± 20	6.4 ± 0.4	0.70 ± 0.01	0.74 ± 0.02
D20-20		60	20	20	0.59 ± 0.02	15851	42700 ± 300	70.6 ± 4	0.67 ± 0.01	0.49 ± 0.05
D20-25	▼	55	20	25	0.67 ± 0.02	12772	21900 ± 300	102 ± 7	0.64 ± 0.01	
D20-30	•	50	20	30	0.61 ± 0.02	10943	30200 ± 200	84 ± 8	0.62 ± 0.01	0.63 ± 0.03
E30-05		65	30	05	0.93 ± 0.01	63.44	84 ± 4	2.0 ± 0.1	0.63 ± 0.01	
E30-10	•	60	30	10	0.85 ± 0.01	623.7	670 ± 10	9.3 ± 0.3	0.61 ± 0.01	
E30-15		55	30	15	0.74 ± 0.01	6866	10460 ± 80	53 ± 3	0.60 ± 0.01	0.70 ± 0.03
E30-20	▼	50	30	20	0.73 ± 0.01	20840	27200 ± 300	108 ± 8	0.64 ± 0.01	
E30-25	•	45	30	25	0.57 ± 0.01	23635	107844 ± 1500	647 ± 70	0.54 ± 0.02	

трического заряда (например, электронов) в проводимость на переменном токе при высоких частотах выражен сильнее, чем в измерениях на



Рис. 1. Зависимость температуры стеклования T_g для двух рядов стекол: $(Sb_2O_3)_{50} - (PbCl_2)_{50 - x} - (AgCl)_x$ и $(Sb_2O_3)_{70} - (PbCl_2)_{30 - x} - (AgCl)_x$, как функция концентрации AgCl.

постоянном токе (в исследованных стеклах — это главным образом ионная проводимость). Поэтому в ряде случаев значения σ_{dc} и σ_{01} могут значительно различаться между собой. С ростом содержания PbCl₂ и AgCl параметр *A* возрастает, а показатель экспоненты *n* слегка уменьшается.

Диэлектрический отклик мы исследовали методом модульной спектроскопии. Комплексный электрический модуль M^* был введен в работах [20–22], как обратная величина комплексной диэлектрической проницаемости ε^* , согласно следующему уравнению:

$$M^* = M' + jM'' = \left(\epsilon_r^*\right)^{-1}$$
. (3)

Измеряемые модульные спектры, т.е. зависимости комплексного электрического модуля на комплексной плоскости, показаны на рис. 4. При более низком содержании AgCl форма этих спектров – полуокружности с центром непосредственно под осью действительных значений; при высоких частотах появляются линейные «хвосты». В таких случаях диэлектрическую релаксацию можно охарактеризовать относительно узким интервалом времен релаксации. При более высоком содержании AgCl центры полуокружностей сме-



Рис. 2. Кривые температурной зависимости проводимости на постоянном токе стекол Sb_2O_3 –PbCl₂–AgCl, измеренные в интервале температур 25–200°С. Образцы стекол, отвечающие графикам, обозначены на рисунке.



Рис. 3. Кривые частотной зависимости проводимости на переменном токе стекол Sb_2O_3 -PbCl₂-AgCl, измеренные при 150°C. Образцы стекол, отвечающие графикам, обозначены на рисунке.

щаются вниз по отношению к оси действительных значений. Соответственно, интервал времен релаксации расширяется.

Времена релаксации, как функция температуры $\tau = \tau(T)$, были рассчитаны как обратные величины круговой частоты $1/(2\pi f_m)$, где f_m – частоты максимумов M", полученных из частотной зави-

симости мнимой части комплексного электрического модуля. В качестве примера, на рис. 5 показаны такие зависимости *M*" при различных температурах для стекла E30-15. Для тех стекол, для которых времена релаксации поддаются определению, температурные зависимости времен релаксации подчиняются уравнению Аррениуса (см. рис. 6).



Рис. 4. Модульные диаграммы стекол Sb₂O₃-PbCl₂-AgCl при 150°C. Образцы стекол, отвечающие графикам, обозначены на рисунке.



Рис. 5. Частотная зависимость мнимой части комплексного электрического модуля *M*["] стекла (Sb₂O₃)₅₅–(PbCl₂)₃₀– (AgCl)₁₅ (E30-15) при различных температурах. Разными цветами обозначены разные температуры.

Энергия активации E_{τ} диэлектрической релаксации аррениусовского типа определяется следующим выражением:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-E_{\tau}/kT\right),\tag{4}$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_{τ} – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура. Значение E_{τ} коррелирует со значением E_{dc} (табл. 1), т.е. на энергию активации диэлектриче-



Рис. 6. Времена релаксации избранных стекол Sb₂O₃-PbCl₂-AgCl в зависимости от температуры. Образцы стекол, отвечающие графикам, обозначены на рисунке.

ской релаксации оказывает влияние перенос электрического заряда носителями того же типа.

ОБСУЖДЕНИЕ

Уменьшение значений T_{g} с ростом содержания AgCl в исследованных стеклах соответствует роли AgCl в качестве модификатора в сетчатой структуре стекол на основе сурьмы. Согласно работе [16], рост мольной концентрации AgCl приводит к уменьшению T_g в результате образования более слабой химической связи Ag-Cl взамен более сильной связи Sb-O. Стекло может принять лишь ограниченное количество модификатора без ухудшения стабильности своей сетчатой структуры. Как следствие, при больших концентрациях AgCl устойчивость стекла и его плотность существенно снижаются. Что касается проводимости на постоянном токе, ее температурные зависимости хорошо описываются законом Аррениуса с единственным преобладающим механизмом переноса электрического заряда. Что касается состава стекол, возможными механизмами переноса можно считать поляронную проводимость Sb³⁺-Sb⁵⁺ и проводимость посредством ионов Ag⁺ и Cl⁻. Недавно сообщалось о переходе от поляронной проводимости к ионной проводимости посредством ионов Ag⁺ при более низких концентрациях AgO (>0.1 мол. %) [23]. Можно предположить, что в стеклах Sb₂O₃-PbCl₂-AgCl ионы Ag⁺ являются основными носителями заряда. С ростом концентрации AgCl проводимость на постоянном токе возрастает, а энергия

активации проводимости уменьшается. Вклад ионов Cl- в проводимость на постоянном токе, вероятно, незначителен. Проводимость на постоянном токе возрастает также при больших содержаниях PbCl₂. Важно, что это соединение повышает подвижность ионов вследствие релаксации в сетчатой структуре стекол и увеличения мольного объема [16]. Возможность переноса электрического заряда с помощью ионов Cl⁻ была подробно исследована в аналогичной системе стекол Sb₂O₃-PbCl₂-LiCl [14]. Анализ показал, что влияние ионов Cl- на электропроводность ничтожно мало. Это означает, что проводимость на постоянном токе возрастает при высоком содержании AgCl и PbCl₂ в результате расширения сетчатой структуры стекол, которое ведет к росту подвижности ионов. Более того, в случае AgCl увеличивается концентрация носителей заряда. Релаксация сетчатой структуры стекол связана с уменьшением энергии активации проводимости на постоянном токе в интервале от 1 эВ (стекло А45-05) до 0.56 эВ (А25-25). Стекло А25-25 демонстрирует наибольшую электропроводность при температуре 150°С.

При исследованных температурах проводимость на переменном токе возрастает с ростом круговой частоты и меняется по степенному закону в соответствии с уравнением (2). Изменяющиеся значения σ_{01} и *А* в табл. 1 свидетельствуют о том, что преобладающий механизм, лежащий в основе проводимости на переменном токе — это перенос электрического заряда носителями того же типа, что и в случае проводимости на постоянном токе [σ_{dc} (150°С), см. табл. 1]. Форма измеренных модульных спектров (рис. 4) указывает на то, что имеет место значительное влияние движение ионов. Энергия активации диэлектрической проницаемости соответствует энергии активации проводимости на постоянном токе. Это также указывает на существенный перенос ионов Ag⁺.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты измерений электрических свойств и полученные зависимости параметров исследованных материалов указывают на то, что проводимость стекол состава Sb₂O₃-PbCl₂-AgCl демонстрирует поведение аррениусовского типа. Преобладающий механизм, лежащий в основе переноса зарядов в исследованных стеклах, катионный, предполагающий движение ионов Ag⁺. С другой стороны, вклад ионов Cl⁻ и электронов в перенос электрического заряда в исследованных материалах не очень сушественный.

Значения проводимости на постоянном токе покрывают интервал шириной 5 порядков величины. Наивысшая проводимость на постоянном токе – около 3.6×10^{-5} См м⁻¹ при 150° С, с энергией активации 0.56 ± 0.03 эВ, — была получена для стекла (Sb₂O₃)₅₀-(PbCl₂)₂₅-(AgCl)₂₅. Выявлено положительное влияние добавок PbCl₂ на подвижность носителей заряда – ионов Ag⁺. Перенос электрического заряда ионами Ag⁺ влияет и на проводимость на переменном токе, и на диэлектрическую релаксацию стекол.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Словацкого научного фонда, проекты VEGA 1/0235/18, VEGA 1/0144/20, APVV SK-FR-19-0007 и APVV DS-FR-19-0036, П. Костка благодарит Чешский научный фонд (проект № 19-07456S) и Министерство образования, молодежи и спорта Чешской республики (проект № 8Х20053). Эта публикация поддержана Советом Европы через Европейский фонд регионального развития, Министерство высшего образования и науки региона Бретань и области Ренн (Франция).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Д. Ле Кок приготовил образцы стекол для эксперимента и выполнил эксперименты методом дифференциальной сканирующей калориметрии. О. Бошак и М. Кублиха измеряли электропроводность на постоянном токе и модульные спектры. С. Минарик анализировал модульные спектры О. Бошак, М. Кублиха. М. Доманкова и П. Костка написали первую версию статьи. Все авторы участвовали в редактировании статьи и одобрили ее окончательную версию.

ЛОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ORCID ID авторов: О. Бошак (0000-0001-6467-5398). М. Кублиха (0000-0003-4987-6233). П. Костка (0000-0003-2868-1322), С. Минарик (0000-0002-6851-0053), М. Доманкова (0000-0002-0595-1943), Д. Ле Кок (0000-0001-7898-3463).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Dubois, B., Aomi, H., Videau, J.J., Portier, J., and Hagenmuller, P., New oxyhalide glasses involving Sb₂O₃, Mat. Res. Bul., 1984, vol. 19(10), p. 1317.
- 2. Zavadil, J., Ivanova, Z.G., Kostka, P., Hamzaoui, M., and Soltani, M.T., Photoluminescence study of Erdoped zinc-sodium-antimonite glasses, J. Allov. Compd., 2014, vol. 611, p. 111.
- 3. Soltani, M.T., Hamzaoui, M., Houhou, S., Touiri, H., Bediar, L., Ghemri, A.M., and Petkova, P., Physical characterization of $Sb_2O_3-M_2O-MoO_3$ (M = Li, K) new glasses. Acta Phys. Pol., A, 2013, vol. 123, p. 227.
- 4. Hamzaoui, M., Azri, S., Soltani, M.T., Lebullenger, R., and Poulain M., Thermal and elastic characterization of Sb₂O₃-Na₂O-ZnO glasses, Phys. Scr. 2013, vol. 157, p. 014029. https://doi.org/10.1088/0031-8949/2013/T157/014029

- 5. Minelly, J. and Ellison, A., Applications of Antimony-Silicate Glasses for Fiber Optic Amplifiers, Opt. Fiber Technol., 2002, vol. 8, p. 123.
- 6. Dubois, B., Videau, J.J., Couzi, M., and Portier, J., Structural approach of the $(xPbCl_2-(1 - x)Sb_2O_3)$ glass system, J. Non-Cryst. Solids, 1986, vol. 88, p. 355.
- 7. Bošák, O., Kostka, P., Minárik, S., Trnovcová, V., Podolinčiaková, J., and Zavadil, J., Influence of composition and preparation conditions on some physical properties of TeO₂-Sb₂O₃-PbCl₂ glasses, J. Non-Cryst. Solids, 2013, vol. 377, p. 74.
- 8. Goumeidane, F., Legouera, M., Iezid, M., Poulain, M., Nazabal, V., and Lebullenger, R., Synthesis and physical properties of glasses in the Sb₂O₃-PbCl₂-MoO₃ system, J. Non-Cryst. Solids, 2011, vol. 357, p. 3572.
- 9. Labaš, V., Poulain, M., Kubliha, M., Trnovcová, V., and Goumeidane, F., Electrical, dielectric and optical properties of Sb₂O₃-PbCl₂-MoO₃ glasses, J. Non-Cryst. Solids, 2013, vol. 377, p. 66.
- 10. Macháček, J., Kostka, P., Liška, M., Zavadil, J., and Gedeon, O., Calculation and analysis of vibrational spectra of PbCl₂–Sb₂O₃–TeO₂ glass from first principles, *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, vol. 357, p. 2562.
- 11. Gedikoglu, N., Ersundu, M.C., Kostka, P., Basinova, N., and Ersundu, A.E., Investigating the influence of transition metal oxides on temperature dependent optical properties of PbCl₂-TeO₂ glasses for their evaluation as transparent large band gap semiconductors, J. Alloy. Compd., 2018, vol. 748, p. 687.

- Poirier, G., Poulain, M., and Poulain, M., Copper and lead halogeno-antimoniate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, vol. 284, p. 117.
- Cozic, S., Bréhault, A., Usuki, T., and Le Coq, D., GeS₂-Ga₂S₃-LiCl Glass System: Electrical Conductivity and Structural Considerations, *Int. J. Appl. Glass Science*, 2016, vol. 7(4), p. 513.
- Castro, A., Bréhault, A., Carcreff, J., Bošák, O., Kubliha, M., Trnovcová, V., Dománková, M., Šiljegović, M., Calvez, L., Labaš, V., and Le Coq, D., Lithium and lead chloride antimonate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2018, vol. 499, p. 66.
- Sahar, M.R., Ahmed, M.M., and Holland, D., The crystallisation of Sb₂O₃-PbCl₂-ZnCl₂ glasses, *Phys. Chem. Glasses*, 1990, vol. 31(3), p. 126.
- Yezli, D., Legouera, M., El Abdi, R., Poulain, M., and Burgaud, V., Mechanical, Thermal, and Optical Properties of New Chloroantimonite Glasses in the Sb₂O₃– PbCl₂–AgCl System, *Mat. Sci.*, 2016, vol. 52(1), p. 33.
- Kubliha, M., Investigating Structural Changes and Defects of Non-Metallic Materials via Electrical Methods, 1st ed., Dresden: Forschungszentrum Dresden–Rossendorf, 2009.

- Kalužný, J., Kubliha, M., Labaš, V., Poulain, M., and Taibi, Y., Electrical and dielectrical properties of Sb₂O₃-V₂O₅-K₂O glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, vol. 355(37–42), p. 2031.
- Kubliha, M., Soltani, M.T., Trnovcová, V., Legouera, M., Labaš, V., Kostka, P., Le Coq, D., and Hamzaoui, M., Electrical, dielectric, and optical properties of Sb₂O₃– Li₂O–MoO₃ glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, vol. 428, p. 42.
- Moynihan, C.T., Boesch, L.P., and Laberge, N.L., Decay function for electric-field relaxation in-vitreous ionic conductors, *Phys.Chem. Glasses*, 1973, vol. 14, p. 122.
- Molak, A., Paluch, M., Pawlus, S., Klimontko, J., Ujma, Z., and Gruszka, I., Electric modulus approach to the analysis of electric relaxation in highly conducting (Na_{0.75}Bi_{0.25})(Mn_{0.25}Nb_{0.75})O₃ ceramics, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, vol. 38, p. 1450.
- 22. Davidson, D.W. and Cole, R.H., Dielectric relaxation in glycerine, *J. Chem. Phys.*, 1950, vol. 18, p. 1417.
- Ashok, J., Kostrzewa, M., Ingram, A., Venkatramaiah, N., Srinivasa Reddy, M., Ravi Kumar, V., Piasecki, M., and Veeraiah, N., Structural and dielectric features of silver doped sodium antimonate glass ceramics, *J. Alloy. Compd.*, 2019, vol. 791, p. 278.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА В ЩЕЛОЧНЫХ АНТИМОНИТНЫХ СТЕКЛАХ¹

© 2021 г. М. Кублиха^{*a*}, О. Бошак^{*a*}, *, П. Костка^{*b*}, ^{*c*}, В. Лабаш^{*a*}, С. Лукич-Петрович^{*d*}, Н. Челич^{*d*}, П. Танушка^{*a*}, М. Кебисек^{*a*}, М. Т. Солтани^{*e*}

^аСловацкий Технологический Университет, ул. Боттова, 25, Трнава, 91724 Словакия

^bИнститут структуры горных пород и механики Чешской Академии наук,

ул. В Холешовичках, 41, Прага 8, 18209 Чешская Республика

^сПражский Химико-технологический Университет, ул. Техницка, 5, Прага 6, 616628 Чешская Республика

^dУниверситет Нови Сад, пл. Трг Дозитежа Обрадовича, 4, Нови Сад, 21000 Сербия

^еУниверситет Бискры, Бискра, ВР 145 Алжир

**e-mail: ondrej.bosak@stuba.sk* Поступила в редакцию 01.10.2020 г. После доработки 29.11.2020 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

Эффект нелинейного отклика различных физических свойств стекол с добавкой ионов шелочных металлов – хорошо известная в материаловедении аномалия. В настоящей работе исследован этот эффект в стеклах на основе оксида сурьмы состава $60Sb_2O_3-20WO_3-(20-x)Li_2O-x(M_2O)$, где x = 0, 5, 10, 15, 20 (мол. %), M = Na или К. Исследовано влияние отношения Na/Li и K/Li на проводимость в постоянном и переменном токах. Температурные зависимости проводимости на постоянном токе подчиняются закону Аррениуса. Проводимость резко спадает с ростом содержания Na или K благодаря большему ионному радиусу Na и K по сравнению с радиусом иона Li. Исследовано и определено количественно соотношение между составом стекол и локальным движением электрического заряда с использованием измерений термически стимулированных токов деполяризации. Использованные в настоящей работе методы искусственной нейронной сети представляют собой новый подход по сравнению с прежними исследованиями стекол подобного состава. Предложенную численную модель можно использовать для описания влияния поляризации поляризации ионов, относящейся к локальному движению электрического заряда – в нашем случае ионов Li⁺ и Na⁺.

Ключевые слова: полищелочной эффект, стекла на основе тяжелых металлов, электропроводность, ток термостимулированной деполяризации, искусственная нейронная сеть

DOI: 10.31857/S0424857021070070

введение

Полищелочной эффект — одна из классических аномалий, объект многочисленных исследований [1]. Стекла, содержащие смесь щелочных ионов, демонстрируют различные интересные свойства, в частности нелинейную зависимость свойств от состава: максимум или минимум по отношению к относительной концентрации двух сетчатых структур, модифицированных оксидами щелочных металлов.

Недавно появилось большое семейство стекол на основе оксидов тяжелых металлов [2–7], перспективное для применений в устройствах нелинейной оптики, таких как сверхскоростные переключатели и ограничители мощности [8, 9]. У них также хорошие перспективы для применения в широкополосных оптических усилителях, работающих вблизи длины волны 1.5 мкм. Силикатные стекла, содержащие сурьму, тестировали для применения в оптических усилителях, работающих в телекоммуникационной С-полосе (1530– 1560 нм) [10]. Оксиды молибдена и вольфрама легко взаимодействуют с сетчатой структурой стекол. Недавно было показано, что MoO₃ увеличивает проводимость щелочных антимонитных стекол, возможно, благодаря перескокам электронов между ионами Mo⁵⁺ и Mo⁶⁺ [11].

В настоящей работе мы исследовали полищелочной эффект в псевдотройных стеклах на основе сурьмы, имеющих состав Sb₂O₃-WO₃-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11.—07.12.2020.

 (Li_2O/Na_2O) и Sb₂O₃-WO₃-(Li₂O/K₂O). Экспериментальная часть нашей статьи содержит измерения проводимости на постоянном и переменном токе и измерения токов термостимулированной деполяризации (**TTCД**). Мы применили метод искусственной нейронной сети для оптимизации параметров диэлектрического отклика при фитинге экспериментальных токов термостимулированной деполяризации в стеклах состава Sb₂O₃-WO₃-(Li₂O/Na₂O).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы использовали ту же методику синтеза стекол, что и в наших предшествующих работах [2, 6]. Коммерческие порошкообразные продукты: оксид сурьмы Sb_2O_3 (>99%), оксид вольфрама WO₃ (99.6%) и карбонаты натрия Na₂CO₃ (99.9%), лития Li₂CO₃ (99.9%) и калия K₂CO₃ (99.9%), были приобретены у компании Sigma-Aldrich; их использовали в качестве исходных реагентов. Порции шихты по 5 г с химическим составом стекол $60Sb_2O_3 - 20WO_3 - 20M_2O$ (M = Li, возможно, в сочетании с Na или K) отвешивали в соответствии с составом приготовляемого стекла. Хорошо перемешанные порции плавились в пламени при температуре около 800°С (которую контролировали при помощи термопары). В ходе синтеза карбонаты щелочных металлов разлагались и резко высвобождали СО2. Время плавления составляло 10 мин, начиная с момента, когда расплав становился прозрачным, т.е. после исчезновения вилимых пузырьков. На этой стадии происходила гомогенизация расплава и исчезали отклонения концентрации. Затем расплав выливали на латунную пластину, предварительно нагретую до температуры, близкой к температуре стеклования (т.е., $T = T_{\rm g} - 10^{\circ}$ C), затем немедленно следовал отжиг при той же температуре в течение 4 ч для того, чтобы снять термические напряжения, возникающие в отливке в ходе ее затвердевания. Полученные образцы стекол имели форму диска толщиной 3-5 мм и диаметром 15-20 мм.

Образцы для измерений электрических и диэлектрических свойств вырезали и полировали; перед этими измерениями наносили на их контактные поверхности проводящий слой графита. Электропроводность на постоянном токе определяли по величине тока, проходящего через образец при постоянном напряжении 10 В, накладываемом прибором Novocontrol Concept 90, в области температур от 20 до 220°С. Этот ток измеряли с помощью пикоамперметра Keithley 6517В. Температуру контролировали с помощью Pt/PtRhтермопары с точностью до $\pm 1^{\circ}$ С. Температурную зависимость электропроводности на постоянном токе измеряли, повышая температуру со скоростью 5°С/мин [12]. Измерения на переменном токе (при температурах от 20 до 200°С) проводили с помощью высокоточного LCR-тестера Hioki 3522-50 в интервале частот 100 Гц–100 кГц. Измерения вели ступенями по 10°С после выдержки в течение 20 мин на каждой температурной ступени. Эти измерения легко вести, потому что температура стеклования T_g этих стекол намного выше температуры, при которой мы вели эти измерения на переменном токе [2, 3]. По частотной зависимости электропроводности на переменном токе можно определить вклад различных носителей тока и механизм полной электропроводности [11, 13, 14].

При исследованиях токов термостимулированной деполяризации также использовали прибор Novocontrol Concept 90. Перед измерениями TTCД образцы поляризовали при различных температурах поляризующим электрическим полем 80 В/мм, используя различное время поляризации. После этого образцы охлаждали, понижая температуру со скоростью 6°С/мин до -120°С, и выдерживали в течение 30 мин без наложения электрического поля для стабилизации поляризации образца. Измерения TTCД проводили, используя пять различных скоростей повышения температуры (1, 2, 4 и 8°С/мин) в области температур от -120 до +220°C [15].

В этом исследовании мы получили целый набор комплексных экспериментальных данных, позволяющих построить математическую модель для предсказания диэлектрического отклика экспериментальных параметров ТТСД. Поскольку входные значения являются исключительно численными, мы приняли решение воспользоваться искусственной нейронной сетью в качестве основы нашей модели [16]. Эта искусственная нейронная сеть была имплементирована с помощью научной платформы TIBCO Statistica [17]. Эта платформа предлагает инструменты для того, чтобы создать и испытать несколько вариантов многослойной искусственной нейронной сети с обучением по алгоритму типа "перцептрон"; при этом обеспечивается широкий круг опций для оптимизации ключевых параметров искусственной нейронной сети. Эта выбранная модель искусственной нейронной сети была преобразована в программный код, который послужил основой для предлагаемого применения – предсказания и визуализации параметров диэлектрического отклика.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Многократные измерения проводимости на постоянном токе показали, что наклон температурных зависимостей электропроводности может меняться в интервале исследованных температур; причиной этого может быть поглощение влаги на поверхности образцов. Причиной наблюдаемой



Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности на постоянном токе для стекла K20 ($60Sb_2O_3-20WO_3-20K_2O$) при повторении циклов нагрева: (\blacklozenge) 1-е, (\blacktriangledown) 2-е, (\blacktriangle) 3-е измерение.

гигроскопичности является большой процент оксидов щелочных металлов в составе стекла. Это вредное влияние гидратированных поверхностей касается прежде всего калийсодержащих стекол; его можно устранить, нагревая стекло выше температуры, приблизительно, 120°С. На рис. 1 показано влияние циклов прогрева на температурные зависимости проводимости на постоянном токе.

Перед электрическими измерениями образцы сушили, использовали данные линейных участ-ков кривых проводимости на постоянном токе, как показано ниже.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости проводимости на постоянном токе, σ_{dc} , для некоторых отобранных образцов. В исследованной нами области температур они подчиняются уравнению типа уравнения Аррениуса:

$$\sigma_{\rm dc} = \sigma_0 \exp(-E_{\sigma}/kT), \qquad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_{σ} – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура. В табл. 1 приведены значения энергии активации проводимости, предэкспоненциального множителя, рассчитанного по уравнению (1), и

					2	
Образец	LiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Е, эВ	σ ₀ , См/м	$\sigma_{dc (200^{\circ}C)} \times 10^{10}, Cm/m$
N05	15	5	0	1.16 ± 0.01	12700 ± 100	48.3
N10	10	10	0	1.22 ± 0.01	17700 ± 100	19.0
N15	5	15	0	1.26 ± 0.01	30400 ± 1100	9.85
N20	0	20	0	1.26 ± 0.01	22000 ± 700	9.17
K00, N00	20	0	0	1.12 ± 0.01	13100 ± 200	159
K05	15	0	5	1.17 ± 0.01	9500 ± 180	28.5
K10	10	0	10	1.18 ± 0.01	5140 ± 20	14.6
K15	5	0	15	1.12 ± 0.02	550 ± 70	6.38
K20	0	0	20	1.05 ± 0.02	35.3 ± 5.3	2.07

Таблица 1. Аббревиатуры составов стекол и соответствующие мольные доли компонентов стекол (в мол. %), энергии активации электропроводности (E_{σ}), предэкспоненциальные множители (σ_0) и электропроводности (σ_{dc}) при температуре 200°С для стекол 60Sb₂O₃-20WO₃-(LiO₂/M₂O), M = Na или K



Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности на постоянном токе для стекла Sb₂O₃-WO₃-(LiO₂/K₂O). Аббревиатуры составов стекол указаны на рисунке.



Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности на постоянном токе стекла Sb₂O₃–WO₃–(LiO₂/Na₂O). Аббревиатуры составов стекол указаны на рисунке.

электропроводности при 200°С для обеих серий стекол.

Значения электропроводности, измеренной при различных температурах, уменьшаются при замене Na или K на Li (рис. 2 и 3) для стекол лю-

бого состава. На рис. 4 показано влияние состава стекла на энергии активации. Эти кривые проходят через максимум в области смешанных оксидов щелочных металлов. В соответствии с этим, значения электропроводности стекол со смешан-



Рис. 4. Электропроводности при температуре 200°С и энергии активации для стекла состава Sb_2O_3 – $WO_3(Li_2O-M_2O)$, M = Na или K.



Рис. 5. Электропроводность на переменном токе при различных температурах стекол Sb_2O_3 - WO_3 - (LiO_2/K_2O) и Sb_2O_3 - WO_3 - (LiO_2/Na_2O) , измеренная при частоте: $a - 1 \kappa \Gamma \mu$, $\delta - 50 \kappa \Gamma \mu$.

ными оксидами щелочных металлов значительно меньше, чем ожидаемые из линейных комбинаций проводимостей стекол, содержащих только один из щелочных металлов, как показано пунктиром на рис. 4 для температуры 200°С. При других температурах стекла ведут себя аналогичным образом.

Изменения значений проводимости на переменном токе при частотах ниже 2 кГц наблюдаются так же, как и в случае проводимости на постоянном токе. На рис. 5а приведены зависимости проводимости на переменном токе при частоте 1 кГц от состава стекла при различных температурах. Значения проводимости на переменном токе стекол, содержащих Na_2O или K_2O вместе с Li_2O (т.е., содержащих одновременно два щелочных металла), не подчиняются простому закону аддитивности; их зависимости существенно отклоняются от вычисленных по правилу аддитивности. Наблюдаемое поведение как раз является следствием полищелочного эффекта.

В исследованном интервале частот наблюдается значительная частотная зависимость электропроводности на переменном токе. Поэтому эту

Образец		200°C		150°C				
	σ ₀ × 10 ⁹ , См/м	<i>А</i> , См/м	Ν	σ ₀ × 10 ⁹ , См/м	<i>А</i> , См/м	п		
K00, N00	28.5 ± 4.7	$(5.16 \pm 1.05) \times 10^{-11}$	0.83 ± 0.02	14.6 ± 3.9	$(4.01 \pm 1.58) \times 10^{-13}$	1.15 ± 0.05		
K05	5.60 ± 1.8	$(5.27 \pm 1.19) \times 10^{-12}$	0.95 ± 0.02	7.3 ± 2.8	$(1.83 \pm 1.10) \times 10^{-14}$	1.45 ± 0.05		
K10	9.6 ± 3.9	$(6.24 \pm 3.30) \times 10^{-15}$	1.59 ± 0.04	5.3 ± 2.6	$(3.56 \pm 0.94) \times 10^{-17}$	1.89 ± 0.02		
K15	4.9 ± 2.3	$(2.09 \pm 1.16) \times 10^{-13}$	1.20 ± 0.05	4.3 ± 1.7	$(9.11 \pm 2.90) \times 10^{-16}$	1.75 ± 0.03		
K20	11.2 ± 3.2	$(6.68 \pm 0.87) \times 10^{-16}$	1.91 ± 0.01	4.8 ± 1.2	$(1.19 \pm 0.27) \times 10^{-15}$	1.93 ± 0.01		
N05	10.5 ± 2.2	$(2.37 \pm 0.49) \times 10^{-11}$	0.83 ± 0.02	5.8 ± 2.3	$(4.88 \pm 2.43) \times 10^{-13}$	1.13 ± 0.04		
N10	12.5 ± 2.9	$(2.38 \pm 0.92) \times 10^{-13}$	1.25 ± 0.03	8.0 ± 2.1	$(1.14 \pm 0.32) \times 10^{-15}$	1.76 ± 0.03		
N15	9.2 ± 3.3	$(3.18 \pm 1.61) \times 10^{-13}$	1.21 ± 0.04	7.0 ± 2.4	$(8.38 \pm 2.71) \times 10^{-16}$	1.79 ± 0.03		
N20	14.7 ± 4.2	$(4.85 \pm 2.22) \times 10^{-14}$	1.42 ± 0.04	10.2 ± 2.9	$(1.11 \pm 0.29) \times 10^{-16}$	1.80 ± 0.03		

Таблица 2. Параметры частотной зависимости электропроводности на переменном токе, вычисленные с помощью аппроксимирования уравнения $\sigma_{ac}(f) = \sigma_0 + A f^n$ из результатов измерений при температурах 150 и 200°С

электропроводность удобно представить как комбинацию постоянного и частотно-зависимого членов: $\sigma_{ac}(f) = \sigma_0 + A f^n$, где σ_0 – постоянная, f- частота. Значение показателя экспоненты n для негомогенных стекол обычно лежит в пределах 0.1-0.5, а для гомогенных оно равняется приблизительно 1 [18]. В высокочастотной области влияние процессов электронного переноса и эффекты поляризации усиливаются и дают вклад в общую электропроводность этих стекол на переменном токе, что связано главным образом с миграцией ионов щелочного металл при низких частотах или в режиме постоянного тока. Значительное влияние добавок ионов K⁺ или Na⁺ на значение электропроводности на переменном токе при частоте 50 кГц показано на рис. 5б. В случае ионов К⁺ электропроводность на переменном токе достигает максимальных значений для несодержащего Li стекла при всех температурах.

После аппроксимирования частотной зависимости электропроводности на переменном токе, измеренной при 200 и 150°С (результаты такого аппроксимирования сведены в табл. 2), становится возможным сделать заключение о том, что универсальная модель Йоншера [19, 20] диэлектрического отклика кажется наиболее правдоподобным объяснением наших опытов на переменном токе. Предэкспоненциальный множитель Aзависит от температуры, и при n > 1 мы имеем прыжковый механизм движения зарядов.

Значения действительной части комплексной диэлектрической проницаемости, определенные непосредственно из измеренной электропроводности на переменном токе и емкости, практически не зависят от температуры в интервале от 20 до 200°С и частоты в интервале от 100 Гц до 10 кГц. Это видно из рис. 6, на котором представлена в качестве примера частотная зависимость

для стекла состава $60Sb_2O_3-20WO_3-(15LiO_2-5K_2O)$ при различных температурах. На рис. 7 показана слегка отклоняющаяся зависимость диэлектрической проницаемости как функция замены ионов K⁺ или Na⁺ на ионы Li⁺ при 200°С. В случае замены ионов K⁺ на ионы Li⁺ уменьшение диэлектрической проницаемости более заметно (рис. 7a), чем для стекол, содержащих Na⁺ (рис. 76).

Измерение ТТСД было использовано для оценки влияния полищелочного эффекта на перенос носителей электрического заряда в локальных объемах стекол. Пики, наблюдаемые на температурных зависимостях токов деполяризации,



Рис. 6. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости стекла K05 60Sb₂O₃-20WO₃-(15LiO₂-5K₂O), измеренные при различных температурах.



Рис. 7. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости при 200°C стекол: $a - Sb_2O_3 - WO_3 - (LiO_2/K_2O)$, $6 - Sb_2O_3 - WO_3 - (LiO_2/Na_2O)$.



Рис. 8. Измеренные кривые ТТСД для стекла N20, измеренные при различных температурах поляризации и временах поляризации; скорость нагрева 5°С/мин.

связаны с высвобождением носителей электрического заряда, захваченных в структуре материала во время процессов деполяризации. В качестве примера на рис. 8 приведены результаты измерений ТТСД при различных температурах поляризации и временах поляризации для стекла состава N20 ($60Sb_2O_3-20WO_3-20Na_2O$). Пик, связанный с высвобождением носителей электрического заряда в локальных областях, хорошо выражен только при использовании подходящих поляризационных параметров, потому что на измеренные значения тока оказывает влияние рост тока, вызванный переносом зарядов во всем объеме стекла.

Была предложена модель искусственной нейронной сети для предсказания диэлектрического отклика в измерениях ТТСД и оптимизации поляризационных параметров. По этой модели вычисляется форма токов ТТСД в исследованном интервале температур (от 90 до 220°С) и времен (от 10 до 100 мин) поляризации. С помощью раз-



Рис. 9. Вычисленные по модели искусственных нейронных сетей кривые ТТСД для стекла N20 при различных температурах поляризации и временах поляризации; скорость нагрева 5°С/мин.

витой нами модели искусственной нейронной сети было предсказано влияние состава стекла, времени и температуры поляризации для серии стекол Nx; пример предсказанных токов ТТСД для стекла N20 (60Sb₂O₃-20WO₃-20Na₂O как функций температуры) приведен на рис. 9.

Данные, полученные из измерений ТТСД, а именно температура поляризации и деполяризации, время поляризации и концентрации соединений Li₂O и Na₂O в составе, были использованы в качестве входных параметров для предложенной модели искусственной нейронной сети. Эти входные параметры происходят из приблизительно 50 измерений, которые дали в целом приблизительно 30000 записей. Эти измерения, равномерно распределенные по заданному интервалу значений, были выбраны для тренировки искусственной нейронной сети с целью повысить предсказательную силу модели. В качестве целевой величины мы выбрали диэлектрический отклик. Имплементированное применение модели принимает входные данные только в цифровой форме со значащими цифрами перед десятичной запятой, поэтому экспериментальные данные, представляющие собой очень маленькие десятичные числа, следует преобразовать в такую форму.

За конструкцию искусственной нейронной сети мы взяли автоматизированную сеть функции поиска, зашитую в научную платформу TIBCO Statistical. Она предоставляет различные опции

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

для тренировки, тестирования и аттестации многочисленных многослойных искусственных нейронных сетей с обучением по алгоритму типа "перцептрон", способных оптимизировать свои параметры. В табл. 3 даны принятые параметры выбранных искусственных нейронных сетей. Для оценки точности модели использовалась сумма квадратов.

Благодаря достаточно большому числу входных данных, одинаковой значимости входных параметров и подходящему распределению измерений по всему заданному интервалу, предложенное моделирование с помощью искусственной нейронной сети позволяет достичь высокой точности предсказания.

Из предлагаемых искусственных нейронных сетей мы выбрали для нашей математической модели нейронную сеть "MLP 5-27-1", состоящую из 5 нейронов во входном слое, 27 нейронов в скрытом слое и одного — на выходе. Следует отметить, что выбор искусственной нейронной сети основан не только на ее рабочих параметрах, но и на оценке результатов на выходе, поскольку не все искусственные нейронные сети с высокими рабочими параметрами позволяют достичь релевантных результатов.

Для того чтобы повысить точность моделирования, экспериментальные данные были исключены из внешних интервалов, так что для вычислений использовались только данные, не содержащие значений из начальной и конечной фаз

Сеть	Эффективность тренировки	Эффективность тестирования	Эффективность аттестации	Функция ошибок	Функция скрытых воздействий	Функция выходных воздействий
MLP 5-27-1	97.68%	96.07%	95.77%	Сумма квадратов	Log	Tanh
MLP 5-30-1	96.54%	95.47%	95.21%	То же	Exp	Sine
MLP 5-14-1	93.38%	92.41%	92.40%	То же	Exp	Tanh
MLP 5-12-1	91.44%	90.68%	89.24%	То же	Tanh	Единица
MLP 5-21-1	84.08%	83.67%	81.57%	То же	Tanh	Единица

Таблица 3. Параметры выбранных искусственных нейронных сетей

Таблица 4. Оптимизированные значения температуры поляризации T_{opt} и времени поляризации t_{opt} для измерений ТТСД серии стекол Nx, температуры локальных максимумов на кривых ТТСД T_{max} при различной скорости нагрева и найденные значения энергии активации E_{τ} времени релаксации, связанного с движением зарядов в ло-кальных объемах [эВ]

Образец	N00	N05	N10	N15	N20
$T_{\rm opt},^{\circ}{\rm C}$	103	99	133	131	98
t _{opt} , мин	23	14	55	85	76
<i>T</i> _{max} , °С (1°С/мин)	92.91	86.02	143.59	144.59	102.79
<i>T</i> _{max} , °С (2°С/мин)	97.22	90.89	150.50	150.26	_
<i>T</i> _{max} , °С (4°С/мин)	101.07	93.98	155.07	155.08	110.58
<i>T</i> _{max} , °С (8°С/мин)	104.12	—	156.97	—	113.45
<i>Е</i> _τ , эВ	2.00 ± 0.20	1.73 ± 0.20	2.19 ± 0.23	1.94 ± 0.07	2.33 ± 0.15

всего профиля зависимостей. Однако, было подтверждено, что полученные результаты эквивалентны тем, что были получены из совершенно не усеченных данных.

Выбранная искусственная нейронная сеть была интегрирована в приложение, которое позволяет предсказывать и наглядно представлять себе диэлектрический отклик стекол различного состава с разными концентрациями Li₂O и Na₂O.

Эта модель была использована для оптимизации поляризационных параметров образцов стекол, так что эффект обнаруженных деполяризационных токов в локальных объемах был сильным и хорошо выраженным. Измерения ТТСД при различных скоростях нагрева проводили с использованием предсказанных оптимальных параметров – температуры поляризации T_{opt} и времени поляризации t_{орt} (табл. 4). Повторяющиеся измерения при скорости нагрева 4°С/мин подтвердили стабильность этих стекол и согласованность полученных результатов. На рис. 10 показано измерение ТТСД для стекла N00 (60Sb₂O₃-20WO₃-20Li₂O) при различных оптимизированных значениях поляризационных параметров. Здесь возможно установление движения электрического заряда в локальных объемах. Значение энергии активации *Е*_т и времени релаксации, в связи с движением электрического заряда в локальных объемах, определили, используя метод варьирования скорости нагрева. Вычисленное значение энергии активации близко к 2 эВ, но ошибка при определении по этому методу относительно высока.

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений проводимости на постоянном токе находятся в согласии с предположением о влиянии оксидов щелочных металлов в стеклах состава Sb₂O₃-WO₃. Оксиды щелочных металлов действуют как модификаторы сетчатой структуры в стекле. Одновалентные ионы Li⁺. Na⁺ и K⁺ – все могут участвовать в транспорте электрических зарядов. Различия в значениях электропроводности внутри одной системы объясняются двумя факторами. Первый из них - стерический, а именно диаметр ионов щелочных металлов и, соответственно, их подвижность. Небольшим ионам (Li⁺) легче двигаться по стекловидной сетчатой структуре, чем ионам большего диаметра (Na⁺ или K⁺), и это увеличивает электропроводнь стекла. Эффект конкуренции — это отталкивательное взаимодействие одновалентных ионов при транспорте электриче-



Рис. 10. Кривые ТТСД для стекла N00, измеренные при различных скоростях нагрева с использованием оптимизированных поляризационных параметров (температура поляризации $T_{opt} = 103^{\circ}$ С, время поляризации $t_{opt} = 23$ мин).

ских зарядов и их взаимная блокировка при движении. Поэтому зависимость проводимости от отношения концентраций щелочных ионов в стекле носит нелинейный характер. В случае стекол, содержащих два оксида щелочных металлов электропроводность снижается, в то время как зависимость энергии активации электропроводности носит противоположный характер. Здесь следует упомянуть проблему размера ионов и их поляризуемости; последняя возрастает с ростом радиуса иона. Влияние поляризуемости на перенос электрона проявляется сильнее в проводимости на переменном токе в стеклах, содержащих калий.

Многие стекла на основе оксидов, модифицированные смесями оксидов щелочных металлов, демонстрируют неаддитивное изменение свойств. Такое неаддитивное изменение транспортных свойств, как правило, ухудшающее ионную проводимостость материалов, содержащих больше, чем один тип ионов щелочных металлов, известно как "полищелочной эффект". Это явление подробно описано для систем стекол SiO₂-М₂О [21–23]. В случае антимонитных стекол мы уже сообщали о полищелочном эффекте в системе Sb₂O₃-MoO₃ [2]. Ухудшение ионной проводимостости стекол, содержаших больше, чем один тип оксидов щелочных металлов, по сравнению с ионной проводимостостью стекол, содержащих только один оксид шелочного металла (рис. 4), можно объяснить взаимодействием – а именно,

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

взаимным блокированием — ионов щелочного металла при транспорте электрических зарядов [24–27].

Поскольку исследуемые стекла были бесцветны, т.е. имели широкую запрещенную зону, мы приняли, что электронные носители почти не вносят вклада в их электрическую проводимость и что их проводимость на постояннном токе обеспечивается преимущественно переносом ионов щелочных металлов. Поэтому мы предположили, что природа проводимости стекол в исходном состоянии связана исключительно с миграцией ионов щелочных металлов.

Измеренная проводимость на переменном токе при температурах измерений растет с ростом угловой частоты по степенному закону: $\sigma_{ac}(f) =$ $= \sigma_0 + Af^n$. Параметр σ_0 не зависит от частоты, он может быть связан с проводимостью на постоянном токе σ_{dc} . Найденные значения показателя степени *n* во всех исследованных стеклах – около 1 или превышают это значение. Оно соответствует ионной проводимости в стеклах [28]. Подобное поведение наблюдалось и для стекол системы $60Sb_2O_3-(20 - x)Li_2O-x(Na_2O/K_2O)$ [2].

Значения диэлектрической проницаемости (действительной части комплексной проницаемости) серий стекол Nx и Kx уменьшаются с ростом ионных концентраций Na⁺ или K⁺. Это уменьшение может быть связано с размерным фактором соответствующих ионов щелочных металлов. Полищелочной эффект трудно оценить в том, что касается точности измерений.

Оптимизация поляризационных параметров с целью повысить пик на зависимостях токов деполяризации подходит для измерений ТТСД, ориентированных на характеристику движения электрического заряда в локальных объемах. Поэтому была приготовлена модель нейросетей для предсказания отклика ТТСД исследованных стекол, как функции поляризационных параметров, и подобной оптимизации.

Преимуществом реализованной нами численной модели является возможность предсказывать диэлектрический отклик стекол различного состава с различными концентрациями без необходимости дополнительных измерений. Другое преимущество – возможность предвидеть, не зная численных взаимозависимостей между индивидуальными параметрами и выходными значениями. Недостатком модели является зависимость от качества и количества имеющихся входных данных. Найденные значения энергии активации времени релаксации, связанного с движением зарядов в локальных объемах серии стекол Nx, лежат в интервале от $E_{\tau} = 1.73$ эВ (для стекла N05) до 2.33 эВ (для стекла N20). Эти значения сушественно выше, чем энергии активации, найденные из измерений электропроводности на постоянном токе (соответственно, 1.164 и 1.255 эВ). Если бы значения энергии активации, найденные из измерений электропроводности на постоянном токе и измерений диэлектрической релаксации, совпали, то в таком случае можно было бы предположить, что диэлектрическая релаксация вызвана движением каких-то одновалентных ионов, которые в основном и влияют на электропроводность на постоянном токе. Единственным различием был бы тот факт, что в случае диэлектрической релаксации движение некоторых ионов рассматривается не во всем объеме, а лишь в небольших его частях. Сравнительно высокая энергия активации диэлектрической релаксации позволяет предположить, что на нее влияет движение носителей заряда других типов, которое в объеме стекла возможно только на короткие расстояния (подобно дипольной поляризации) и практически не влияет на величину электропроводности на постоянном токе.

Высокие значения энергии активации E_{τ} , где возможны большие ошибки, не позволяют ясно охарактеризовать влияние ионного обмена и полищелочной эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы изменения значений электропроводности на постоянном и переменном токах при постепенной замене Na⁺ или K⁺ на Li⁺ в стеклах на основе сурьмы $60Sb_2O_3-20WO_3-(20 - x)Li_2O-xNa_2O$ и $60Sb_2O_3-20WO_3-20 - x)Li_2O-xK_2O$.

На основании поведения исследованных стекол в постоянном электрическом поле можно заключить, что электропроводность на постоянном токе следует формуле Аррениуса. Значения энергии активации в зависимости от содержания Na_2O или K_2O ложатся на вогнутую линию из-за взаимного блокирования различных ионов при их переносе (соответственно, Li⁺ и Na⁺ или K⁺). Зависимость электропроводности на постоянном токе, измеренной при температуре 200°C, от концентрации Na_2O или K_2O – это выпуклая линия, что связано с более низкой подвижностью ионов при взаимодействии с другими ионами (щелочных металлов, соответственно, Li⁺ и Na⁺ или K⁺).

Электропроводность исследованных стекол на переменном токе можно аппроксимировать выражением, состоящим из двух частей. Первая, частотно-независимая часть соответствует значениям электропроводности на постоянном токе. Вторая часть — степенная функция круговой частоты.

Значения действительной части комплексной диэлектрической проницаемости практически не зависят от температуры и частоты вплоть до 200° С и 10 кГц. В общем, они уменьшаются при постепенном замещении ионов Na⁺ или K⁺ на Li⁺.

В случае стекол системы $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{WO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$, значительно более высокие значения энергии активации времени релаксации, связанной с движением зарядов в локальных объемах, чем энергия активации электропроводности на постоянном токе, можно объяснить тем фактом, что в этих двух случаях в переносе заряда задействованы различные носители и механизмы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Словацкого научного фонда, проекты VEGA 1/0235/18, VEGA 1/0144/20 и APVV DS-FR-19-0036 (сербский проект DS 13). П. Костка благодарит Чешский научный фонд (проект № 19-07456S) и Министерство образования, молодежи и спорта Чешской республики (проект № 8Х20053).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ПЕРСОНАЛЬНОМ ВКЛАДЕ АВТОРОВ

М.Т. Солтани готовил образцы стекол для эксперимента. О. Бошак и М. Кублиха измеряли электропроводность на постоянном токе и модульные спектры. В. Лабаш и О. Бошак проводили измерения ТТСД. С. Лукич-Петрович и Н. Челич анализировали модульные спектры. П. Танушка и М. Кебисек создали модель искусственной нейронной сети. М. Кублиха и О. Бошак написали первую версию статьи. Все авторы участвовали в редактировании статьи и одобрили ее окончательную версию.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ОRCID ID авторов: М. Кублиха (0000-0003-4987-6233), О. Бошак (0000-0001-6467-5398), П. Костка (0000-0003-2868-1322), В. Лабаш (0000-0001-9903-8508), С. Лукич-Петрович (0000-0003-3166-0418), Н. Челич (0000-0002-6475-1562), П. Танушка (0000-0001-7025-1911), М. Кебисек (0000-0002-3771-3835), М.Т. Солтани (0000-0002-6303-4190).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Swenson, J. and Adams, S., Mixed alkali effect in glasses, *Phys. Rev. Lett.* 2003, vol. 90, 155507, p. 1.
- Кублиха, М., Маахе, Д., Бошак, О., Минарик, С., Трновкова, В., Лукич-Петрович, С., Солтани, М.Т. Полищелочной эффектв стеклах на основе сурьмы. Электрохимия. 2019. Т. 55. С. 510.
- Ouannes, K., Soltani, M.T., Poulain, M., Boulon, G., Alombert-Goget, G., Guyot, Y., Pillonnet, A., and Lebbou, K., Spectroscopic properties of Er³⁺-doped antimony oxide glass, *J. Alloys Comp.* 2014, vol. 603, p. 132.
- Zavadil, J., Ivanova, Z.G., Kostka, P., Hamzaoui, M., and Soltani, M.T., Photoluminescence study of Erdoped zinc-sodium-antimonite glasses, *J. Alloys Compounds*, 2014, vol. 611, p. 111.
- Masuda, H., Ohta, Y., and Morinaga, K., J. Jpn. I. Met., 1995, vol. 59(1), p. 31.
- 6. Som, T. and Karmakar, B., *Opt. Mater.*, 2009, vol. 31(4), p. 609.
- 7. Qian, Q., Zhang, Q.Y., Jiang, H.F., Yang, Z.M., and Jiang, Z.H., *Physica B*, 2010, vol. 405, p. 2220.
- de Araujo, R.E., de Araujo, C.B., Poirier, G., Poulain, M., and Messaddeq, Y., *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 81(25), p. 4694.
- Terashima, K., Hashimoto, T., Uchnio, T., Kim, S., and Yoko, T., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1996, vol. 104, p. 1008.
- Minelly, J. and Ellison, A., Applications of Antimony– Silicate Glasses for Fiber Optic Amplifiers, *Opt. Fiber Technol.* 2002, vol. 8, p. 123.
- Kubliha, M., Soltani, M.T., Trnovcová, V., Legouera, M., Labaš, V., Kostka, P., Le Coq, D., and Hamzaoui, M., Electrical, dielectric, and optical properties of Sb₂O₃-

Li₂O–MoO₃ glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 2015, vol. 428, p. 42.

- Kubliha, M., Investigating Structural Changes and Defects of Non-Metallic Materials via Electrical Methods. 1st ed., Dresden: Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, 2009.
- Kalužný, J., Kubliha, M., Labaš, V., Poulain, M., and Taibi, Y., Electrical and dielectrical properties of Sb₂O₃-V₂O₅-K₂O glasses, *J.Non-Crystalline Solids*, 2009, vol. 355 (37–42), p. 2031.
- Labaš, V., Poulain, M., Kubliha, M., Trnovcová, V., and Goumeidane, F., Electrical, dielectric and optical properties of Sb₂O₃-PbCl₂-MoO₃ glasses, *J.Non-Crystalline Solids*, 2013, vol. 377, p. 66.
- Castro, A., Bréhault, A., Carcreff, J., Bošák, O., Kubliha, M., Trnovcová, V., Dománková, M., Šiljegović, M., Calvez, L., Labaš, V., and Le Coq, D., Lithium and lead chloride antimonate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2018, vol. 499, p. 66.
- Aggarwal, Ch.C., Neural Networks and Deep Learning, Springer; 2018, ISBN 978-3-319-94462-3.
- 17. TIBCO Statistica, retrieved from https://www.tibco.com/, 2020.
- Cramer, C., Funke, K., Roling, B., Saatkamp, T., Wilmer, D., Ingram, M.D., Pradel, A., Ribes, M., and Taillades, G., Ionic and polaronic hopping in glass, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86, p. 481.
- 19. Jonscher, A.K., *Dielectric Relaxation in Solids*, London: Chelsea Dielectrics Press, 1983.
- RossMacDonald, J., Possible universalities in the ac frequency response of dispersed, disordered materials, *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, vol. 210, p. 70.
- 21. Day, D.E., Mixed alkali glasses—Their properties and uses, *J.Non-Crystalline Solids*, 1976, vol. 21, p. 343.
- 22. Isard, J.O., The mixed alkali effect in glass, J.Non-Crystalline Solids, 1969, vol. 1, p. 235.
- Bunker, B.C., Arnold, G.W., Beauchamp, E.K., and Day, D.E., Mechanisms for alkali leaching in mized– NaK silicate glasses, *J.Non-Crystalline Solids*, 1983, vol. 58, p. 295.
- Bunde, A., Ingram, M.D., and Maass, P., The dynamic structure model for ion transport in glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 1994, vol. 172–174, p. 1222.
- Bunde, A., Ingram, M.D., Maass, P., and Ngai, K.L., Mixed alkali effects in ionic conductors: a new model and computer simulations, *J.Non-Crystalline Solids*, 1991, vols. 131–133, p. 1109.
- Balasubramanian, S. and Rao, K.J., A molecular dynamics study of the mixed alkali effect in silicate glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 1995, vol. 181, p. 157.
- 27. Tomozawa, M., Alkali ionic transport in mixed alkali glasses, *J.Non-Crystalline Solids*, 1993, vol. 152, p. 59.
- Cramer, C., Brunklaus, S., Ratai, E., and Gao, New mixed alkali effect in the ac conductivity of ion-conducting glasses, *Phys. Rev. Lett.* 2003, vol. 91, p. 266601.

УДК 544.65

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ¹

© 2021 г. Т. Л. Кулова^{а, *}, А. М. Скундин^{а, **}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия *e-mails: tkulova@mail.ru

***e-mails: askundin@mail.ru* Поступила в редакцию 24.07.2020 г. После доработки 03.10.2020 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

С позиций теории пористых электродов с дважды распределенными параметрами рассмотрено влияние температуры на емкость отдельных электродов и аккумуляторов в целом.

Ключевые слова: емкость электрода, емкость аккумулятора, влияние температуры, энергия активации, системы с распределенными параметрами, твердофазная диффузия **DOI:** 10.31857/S0424857021070082

Важнейшей характеристикой любого, в том числе литий-ионного и натрий-ионного, аккумулятора является температурный диапазон его работоспособности. В большинстве случаев рассматривают диапазон температур от -50 до +50°C, выход за пределы этого диапазона представляет собой специальный случай.

Скорости токообразующих и побочных процессов в литий-ионных аккумуляторах зависят от температуры, и эта зависимость в общем виде носит активационный характер и, следовательно, представляет собой непрерывную функцию. Возможны случаи пороговых зависимостей характеристик аккумуляторов от температуры (при фазовых переходах, структурной перестройке и т.п.), в этих случаях температурные зависимости могут быть описаны разрывными функциями. Изменение скоростей отдельных стадий токообразующего процесса с температурой приводит к изменению поляризации: при снижении температуры поляризация возрастает, таким образом, при прочих равных условиях возрастает зарядное и снижается разрядное напряжение аккумулятора. В то же время, снижение температуры, как правило, приводит к уменьшению разрядной и зарядной емкости, и точная природа этого явления не очевилна.

Действительно, разрядная емкость определяется выбранным значением конечного напряжения, и в зависимости от конкретного вида разрядной кривой изменение разрядной емкости, вызванное изменением поляризации с изменением температуры, имеет разный характер. Это положение наглядно видно из рис. 1, где приведены примеры разрядных кривых с резким спадом напряжения в конце разряда (рис. 1а) и с плавным снижением напряжения по мере разряда (рис. 1б). Как видно, в первом случае разрядная емкость Q почти не зависит от температуры, и главное - не зависит от выбранного значения конечного напряжения, а во втором случае резко уменьшается при снижении температуры и сильно зависит от произвольно выбранного значения конечного напряжения. Аналогичные соображения применимы и к зарядной емкости.

Токообразующие процессы в аккумуляторе многостадийны, и скорости разных стадий поразному зависят от температуры, поэтому итоговая зависимость положения разрядной или зарядной кривой от температуры может быть довольно сложной. На рис. 2 приведены примеры зависимости разрядной емкости разных литий-ионных аккумуляторов от температуры, построенные по литературным данным. С учетом активационной природы основных процессов, протекающих в аккумуляторе, эти зависимости приведены в координатах "логарифм емкости–обратная абсолютная температура".

Следует обратить внимание на то, что в разных литературных источниках использовано разное представление зависимости емкости от температуры. В одних случаях (как на рис. 26 и 2г) емкость выражена в абсолютных единицах (*Q*, мА ч/г). В других случаях используются относительные вели-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11.—07.12.2020.



Рис. 1. Изменение разрядной емкости с температурой для аккумуляторов с разрядной кривой с резким спадом напряжения в конце разряда (а) и для аккумуляторов с плавным снижением напряжения (б). Температуры $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$.



Рис. 2. Температурная зависимость разрядной емкости аккумуляторов: (а) аккумулятор системы смешанный литированный оксид никеля—графит по данным [1]; (б) аккумуляторы системы NMC—графит с разными электролитами по данным [2]; (в) аккумуляторы системы LiMn₂O₄—графит с разными гель-полимерными электролитами по данным [3]; (г) аккумулятор с полимерным электролитом по данным [4]; (д) лабораторные макеты аккумуляторов систем LiMn₂O₄—графит (2), NCA—графит (3), LiFePO₄—Li₄Ti₅O₁₂ (4) по данным [5]; (е) лабораторный макет аккумулятора системы NCA—графит по данным [6].

чины, как отношение емкости при данной температуре к емкости того же электрода при комнатной температуре (q). Характер температурной зависимости передается одинаково, как в координатах $\lg Q$ от 1/T, так и в координатах $\lg q$ от 1/T.

В некоторых случаях на кривых рис. 2 можно выделить по два участка, близких к линейным: высокотемпературный участок с меньшим наклоном dlgQ/d(1/T) и низкотемпературный участок с большим наклоном (например, рис. 2a, 2b, 2r). В других случаях наблюдается плавное увеличение наклона dlgQ/d(1/T) по мере снижения температуры (например, рис. 2б, 2е). Естественно, что зависимость емкости отдельных электродов от тем-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

пературы выражается, в общем, так же. Примеры температурной зависимости емкости отдельных электродов приведены на рис. 3.

В работе [7] при исследовании влияния температуры на интеркаляцию лития в терморасширенный графит предполагалось, что кинетика этого процесса определяется только диффузией лития в фазе графита. В гальваностатических условиях при относительно невысоких плотностях тока литий внедряется во всю глубину частиц графита. При увеличении плотности тока толщина диффузионного слоя к моменту достижения нулевого потенциала (т.е., когда время гальваностатического опыта равно переходному



Рис. 3. Температурная зависимость разрядной емкости отдельных электродов. (а) Электроды из углеродных материалов: (*1*) терморасширенный графит (по данным [7]), (*2*) кокс (по данным [8]), (*3*) графит (по данным [9]); (б) электроды из Li₄Ti₅O₁₂: (*1*) по данным [9]), (*2*) по данным [10]), (*3*) по данным [11]); (в – электроды из NMC (по данным [12]); (г) электроды из LiFePO₄ (по данным [13] пустые значки, по данным [14] залитые значки).

времени τ) становится меньше размера частиц графита, и разрядная емкость оказывается меньше предельной. Переходное время в условиях плоской полубесконечной диффузии определяется выражением

$$\tau = \pi n^2 F^2 D c^2 / 4i^2, \qquad (1)$$

здесь i — плотность тока в расчете на площадь истинной поверхности электрода, n — число электронов, участвующих в реакции разряда, переносимое диффундирующей частицей, c и D — концентрация и коэффициент диффузии диффундирующих частиц, F — константа Фарадея.

В гальваностатических условиях разрядная емкость пропорциональна переходному времени, и следовательно, пропорциональна коэффициенту диффузии лития. Очевидно, что в этих условиях температурная зависимость разрядной емкости совпадает с температурной зависимостью коэффициента диффузии. Действительно, данные из работы [7] в диапазоне температур от -40 до -15° С хорошо линеаризуются в координатах lgQ, 1/T, а при температурах от 0 до 37° С емкость практически не зависит от температуры (рис. 3а, значки 1). Наклон линейного участка в этом случае составляет 3.45 К, что формально соответствует энергии активации около 66 кДж/моль; это значение явно превышает энергию активации диффузии. Такое завышение наклона линейного участка было объяснено в работе [7] тем обстоятельством, что исследуемые электроды представляют собой пористые объекты с относительно широким распределением частиц по размерам. С понижением температуры уменьшается коэффициент диффузии, уменьшается толщина диффузионного слоя и все большее количество частиц литируются не на всю глубину. Таким образом, температурная зависимость емкости оказывается более крутой, чем для гомодисперсного электрода, что соответствует большей кажущейся энергии активашии.

Объяснение природы температурной зависимости емкости интеркаляционных электродов, приведенное в [7], следует рассматривать как весьма приближенное. Геометрия диффузии в субмикронных частицах графита далека от линейной полубесконечной. Но главное, весь электрод следует рассматривать как систему с дважды распределенными параметрами: 1) как пористый объект, заполненный электролитом, интенсивность процесса в котором затухает по глубине активного слоя, 2) как объект, состоящий из отдельных частиц, интенсивность диффузии в которых изменяется по глубине каждой частицы. В [7] принималось во внимание только второе распределение параметров.

Из теории жидкостных пористых электродов следует, что неравномерность распределения процесса по глубине пористого электрода определяется соотношением константы скорости электродной реакции (k) и коэффициента диффузии ионов в жидком электролите, заполняющем поры электрода (D), или между константой скорости электродной реакции и удельной проводимостью электролита (κ) [15, 16]. Глубина проникновения процесса определяется так называемыми характерной диффузионной (L_d) и характерной омической длиной (L_o), которые выражаются следующими формулами:

$$L_{\rm d} = \sqrt{nFD/\sigma k},$$
 (2)

$$L_{\rm o} = \sqrt{nF\kappa/\sigma k},\tag{3}$$

здесь σ — удельная площадь истинной поверхности стенок пор на единицу объема пористого тела. Чем меньше характерная длина по сравнению с толщиной активного слоя электрода, тем меньше реализуемая емкость. Величины *D*, к и *k* экспоненциально изменяются с обратной абсолютной температурой (по закону Аррениуса) с соответствующими энергиями активации W_D , W_{κ} и W_k . С определенным приближением можно считать, что

$$D = D_0 \exp\left(-W_D / RT\right),\tag{4}$$

$$\kappa = \kappa_0 \exp\left(-W_\kappa/RT\right),\tag{5}$$

$$k = k_0 \exp\left(-W_k / RT\right). \tag{6}$$

Если считать, что реализуемая емкость пропорциональна характерной длине, то после простых преобразований получаем

$$\log Q = a - (W_D - W_k) / 4.6RT,$$
(7)

$$\log Q = a - (W_{\kappa} - W_k) / 4.6RT.$$
 (8)

Логично предположить, что высокотемпературные участки зависимостей на рис. 2 и 3 относятся именно к эффекту распределения параметров по толщине пористого электрода. Так, для электродов из титаната лития (рис. 36) наклон высокотемпературного участка соответствует формальному значению энергии активации 2.8 кДж/моль по данным [10] и [11], а наклоны низкотемпературных участков соответствуют значениям 27 кДж/моль по данным [9],

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

25 кДж/моль по данным [10] и 32 кДж/моль по данным [11].

Энергия активации проводимости жидких электролитов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов имеет порядок 20-30 кДж/моль. Например, для 1 М растворов LiPF₆ в смесях этиленкарбоната с диэтилкарбонатом (3:7) и этиленкарбоната с диметилкарбонатом и диэтилкарбонатом (1:1:1) энергия активации проводимости составляет 22 кДж/моль [17]. Для 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбоната с пропиленкарбонатом и этилметилкарбонатом (2:2:6) энергия активации проводимости составляет 20.5 кДж/моль [6]. Для 1.15 M LiPF₆ в смеси этиленкарбоната, диметилкарбоната и метилэтилкарбоната (1 : 1 : 1) энергия активации проводимости составляет 21.8 кДж/моль [18]. Энергия активации коэффициента жидкостной диффузии (фигурирующего в уравнениях (2) и (4)) должна иметь тот же порядок, поскольку, согласно соотношению Нернста-Эйнштейна, коэффициент диффузии пропорционален абсолютной скорости иона. Оценить энергию активации константы скорости электродной реакции чрезвычайно трудно, хотя бы потому, что величина k в том смысле, в каком она используется в уравнениях (2) и (3), включает в себя затруднения прохождения заряда через пассивную пленку на поверхности электрода, граничащей с электролитом. Так или иначе, в принципе, разности $W_D - W_k$ и $W_\kappa - W_k$ могут быть как положительными, так и отрицательными, т.е. наклон зависимостей dlgQ/d(1/T) теоретически может иметь любой знак. Во всех примерах, приведенных на рис. 2 и 3, этот наклон отрицателен. Пример системы с положительным значением наклона dlgQ/d(1/T) приведен в [19], где исследована кинетика деградации (спада емкости по мере циклирования) литий-ионных аккумуляторов при разных температурах. Предложенная в [19] интерпретация такого необычного эффекта отличается от излагаемого в настоящей работе.

Изложенное выше соображение о том, что зависящее от замедленности твердофазной диффузии уменьшение емкости при снижении температуры проявляется тем слабее, чем меньше размер частиц активного материала, иллюстрируется данными из работы [8], показанными на рис. 4.

Как видно из уравнения (1), глубина проникновения диффузионного процесса сильно уменьшается с ростом плотности тока. С учетом широкого распределения частиц активного материала по размерам, в соответствии с соображениями, высказанными в работе [7], рост тока должен приводить к увеличению наклона dlg Q/d(1/T), что и наблюдается на практике. На рис. 5а приведены данные об интеркаляционной емкости элек-



Рис. 4. Температурная зависимость емкости электрода из более мелких (1) и более крупных (2) частиц кокса (по данным [8]).



Рис. 5. Зависимость емкости электрода из твердого углерода (а) по внедрению натрия от тока нагрузки: (1) C/5, (2) 1 C, (3) 2 C (по данным [20]). Зависимость емкости электрода из титаната лития (б) от тока нагрузки: (1) 1 C, (2) 10 C (по данным [9]).

тродов из твердого углерода по внедрению натрия при температурах 25 и 70°С и разных токовых нагрузках, а на рис. 56 – аналогичные данные о внедрении лития в электроды из титаната лития.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00236).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang, S.S., Xu, K., and Jow, T.R., The low temperature performance of Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2003, vol. 115, p. 137.
- Shi, P., Fang, F., Luo, D., Yang, L., and Hiranoc, S., A Safe Electrolyte Based on Propylene Carbonate and Non-Flammable Hydrofluoroether for High-Performance Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. A1991.
- Smart, M.C., Ratnakumar, B.V., Behar, A., Whitcanack, L.D., Yu, J.-S., and Alamgir, M., Gel polymer electrolyte lithium-ion cells with improved low temperature performance, *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, p. 535.

- 4. Aris, A.M. and Shabani, B., An experimental study of a lithium ion cell operation at low temperature conditions, *Energy Procedia*, 2017, vol. 110, p. 128.
- Singer, J.P. and Birke, K.P., Kinetic study of low temperature capacity fading in Li-ion cells, *J. Energy Storage*, 2017, vol. 13, p. 129.
- Li, Q., Jiao, S., Luo, L., Ding, M.S., Zheng, J., Cartmell, S.S., Wang, C.-M., Xu, K., Zhang, J.-G., and Xu, W., Wide-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 18826.
- Кулова, Т.Л. Влияние температуры на обратимые и необратимые процессы при интеркаляции лития в графит. Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 1221. [Kulova, T.L., Effect of Temperature on Reversible and Irreversible Processes during Lithium Intercalation in Graphite, Russ. J. Electrochem., 2004, vol. 40, p. 1052.]
- Huang, C.-K., Sakamoto, J.S., Wolfenstine, J., and Surampudia, S., The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 2893.
- Zhu, G., Wen, K., Lv, W., Zhou, X., Liang, Y., Yang, F., Chen, Z., Zou, M., Li, J., Zhang, Y., and He, W., Materials insights into low-temperature performances of lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 300, p. 29.
- Кузьмина, А.А., Кулова, Т.Л., Тусеева, Е.К., Чиркова, Е.В. Особенности работы электродов литий-ионного аккумулятора при пониженных температурах. Электрохимия. 2020. Т. 56. С. 994. [Kuz'mina, А.А., Kulova, T.L., Tusseeva, E.K., and Chirkova, E.V., Features of electrodes of lithium-ion batteries at lower temperatures, Russ. J. Electrochem., 2020, vol. 56, p. 899.]
- Тусеева, Е.К., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Влияние температуры на поведение электродов из титаната лития. Электрохимия. 2018. Т. 54. С. 1135. [Tusseeva, E.K., Kulova, T.L., and Skundin, A.M., Temperature Effect on the Behavior of a Lithium Titanate Electrode, Russ. J. Electrochem., 2018, vol. 54, p. 1186.]
- Yoon, S.J., Myung, S.T., and Sun, Y.K., Low Temperature Electrochemical Properties of Li[Ni_xCo_yMn_{1-x-y}]O₂ Cathode Materials for Lithi-

um-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 2014, vol. 161, p. A1514.

- Тусеева, Е.К., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Галеева, А.К., Курбатов, А.П. Влияние температуры на поведение электродов из феррофосфата лития. Электрохимия. 2019. Т. 55. С. 329. [Tusseeva, E.K., Kulova, T.L., Skundin, А.М., Galeeva, A.K., and Kurbatov, A.P., Temperature Effects on the Behavior of Lithium Iron Phosphate Electrodes, Russ. J. Electrochem., 2019, vol. 55, p. 194.]
- 14. Rui, X.H., Jin, Y., Feng, X.Y., Zhang, LC., and Chen, C.H., A comparative study on the low-temperature performance of LiFePO₄/C and Li₃V₂(PO₄)₃/C cathodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 2109.
- Фрумкин, А.Н. О распределении коррозионного процесса по длине трубки. *Журн. физ. хим.* 1949. Т. 23. С. 1477. [Frumkin, A.N., On corrosion process distribution along tube, *Zh. Phys. Chem.* 1949, vol. 23, p. 1477 (in Russian).]
- Багоцкий, В.С., Скундин, А.М, Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с. [Bagotzky, V.S. and Skundin, A.M., *Chemical Power Sources*. 1980. London; New-York; Sydney: Academic Press, 385 p.]
- 17. Smart, M.C., Ratnakumar, B.V., and Surampudi, S., Electrolytes for Low-Temperature Lithium Batteries Based on Ternary Mixtures of Aliphatic Carbonates, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 486.
- Кулова, Т.Л., Тарнопольский, В.А., Скундин, А.М. Импеданс литий-ионных аккумуляторов. Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 42. [Kulova, T.L., Tarnopol'skii, V.A., and Skundin, A.M., The Impedance of Lithium-ion Batteries, Russ. J. Electrochem., 2009, vol. 45, p. 38.]
- Waldmann, T., Wilka, M., Kasper, M., Fleischhammer, M., and Wohlfahrt-Mehrens, M., Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries—A Post-Mortem study, *J. Power Sources*, 2014, vol. 262, p. 129.
- Ponrouch, A. and Palacín, M.R., On the high and low temperature performances of Na-ion battery materials: Hard carbon as a case study, *Electrochem. Comm.*, 2015, vol. 54, p. 51.

УЛК 541.136

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ И МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ ПРОВОДЯЩИМИ СВОЙСТВАМИ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ¹

© 2021 г. А. В. Иванищев^{а,} *, И. А. Иванищева^а, С. Ч. Нам^b, Дж. Мун^c

^аИнститут химии, ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский государственный университет

им. Н.Г. Чернышевского", ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012 Россия

^bИсследовательский институт индустриальных наук и технологий, POSCO Глобальный исследовательский иентр, Сонгдогвахак-ро, 100, Ёнсу-гу, Инчхон, 21985 Республика Корея

^сДепартамент энергии и химической инженерии, Инчхонский национальный университет,

Академи-ро, 119, Ёнсу-гу, Инчхон, 22012 Республика Корея

*e-mail: ivanischevav@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.08.2020 г. После доработки 11.10.2020 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

Многие интеркаляционные соединения лития, успешно применяемые в качестве материалов литий-ионного аккумулятора (ЛИА), используются не в индивидуальном состоянии, а в составе специально организованных композитов, содержащих также вспомогательные компоненты, распределенные по поверхности частиц интеркаляционного материала, а также в межчастичном пространстве. Применяемые вещества-модификаторы оказывают влияние на такие характеристики интеркаляционных материалов как емкость, ее обратимость и сохраняемость в ходе длительного циклирования в режиме заряда—разряда, а также при варьировании тока и диапазона потенциалов электрола. В настоящей работе полробно рассмотрено повеление молифицирующего агента в составе электроактивного композита, который относится к классу соединений, известных в литературе как MAX-фазы. Они имеют общую формулу $M_{n+1}AX_n$, где M — переходный металл, A — элемент III—VI групп Периодической системы, а X — C или N. Температура, необходимая для синтеза соединения Ti₃SiC₂ (TSC), близка к 1500°С. Ее удалось снизить с помощью предварительной механохимической обработки смеси реагентов. Механизм действия модификацирующей добавки TSC рассмотрен в сравнении с другими подобными моделями, предложенными в литературе. Сравнение характеристик композитных материалов с различным содержанием TSC и различными типами модифицируемых интеркаляционных соединений (субстратов) показало положительное влияние модификатора как на кинетику электродных процессов, так и на скорость деградации емкостных характеристик материалов.

Ключевые слова: карбосилицид титана, МАХ-фаза, поверхностная модификация, интеркаляционные соединения, перенос заряда, электрохимия

DOI: 10.31857/S0424857021070057

ВВЕДЕНИЕ

Значимость автономной энергетики в настоящее время возрастает в связи с быстрым развитием портативных электронных устройств, электромобилей и накопителей для распределенных энергетических систем. Для расширения диапазона режимов работы источников энергии с точки зрения мощности и энергоемкости могут использоваться комбинации различных устройств накопления энергии, таких как аккумулятор, топливный элемент и суперконденсатор. В то же время, каждое из устройств и используемые в них электрохимические системы занимают довольно узкую нишу в соответствии со своими характеристиками, которые можно разделить на три большие группы: топливные элементы, конденсаторные системы и аккумуляторы. Топливные элементы имеют высокую удельную энергию, но невысокую мощность; конденсаторные системы, наоборот, имеют высокую мощность, но небольшую энергоемкость; аккумуляторам присущи промежуточные значения мощности и удельной

По материалам доклада на 15-м Международном совешании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11.-07.12.2020.

энергии. Развитие всех этих направлений происходит параллельно и, в основном, независимо друг от друга. Среди электрохимических систем, применяемых в аккумуляторах, выделяется литий-ионная система (литий-ионный аккумулятор, ЛИА), которая значительно опережает другие системы как по характеристикам, так и по степени развития. При конструировании автономных источников электропитания в зависимости от потребностей питаемого технического устройства возможно комбинирование различных типов источников путем включения их в общую электрическую схему, коммутирующую их взаимодействие. Такой способ заметно снижает удельные характеристики системы в целом. Привлекательным решением проблемы могла бы стать взаимная интеграция различных электрохимических систем на уровне электродных композитов или даже активных материалов электродов.

Первым шагом в направлении разработки таких интегрированных систем является создание единой классификации электродных материалов, принадлежащих к разным классам. Одну из первых попыток такой классификации можно встретить в работе [1]. Авторы предлагают искать общие черты у наиболее близких по составу и характеристикам конденсаторных и аккумуляторных систем. Данный подход предполагает разделение энергозапасающих материалов на компоненты электрических двойнослойных конденсаторов (EDLC) и суперконденсаторов (ионистор, supercapacitor). В них механизм накопления энергии осуществляется по-разному. Если в первой группе накопление заряда происходит в ходе адсорбции электролитных ионов на поверхности электродного материала в отсутствие какого-либо переноса заряда, то вторая группа материалов характеризуется протеканием фарадеевских процессов, связанных с переносом заряда через границу раздела фаз. Вклад этих процессов обычно обозначают как "псевдоемкость", подразумевая под истинной емкостью ее электрическую составляющую (электростатическая энергия, обусловленная пространственным разделением заряда на границе электродный материал/электролит). Фарадеевские процессы при этом обусловлены окислительно-восстановительными реакциями, хемосорбцией и интеркаляцией в приповерхностные слои. В отдельную группу можно выделить литий-ионные конденсаторы (LIC, гибридные конденсаторы). В них реализуется как электростатический механизм накопления энергии, так и электрохимический (посредством интеркаляции литиевых ионов), причем доли электростатической и электрохимической емкости сильно варьируются в различных материалах. Конструктивно такой источник тока содержит композитные электроды из углеродных материалов с внедренными или осажденными

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

псевдоемкостными фазами, такими как оксиды металла или проводящие полимеры, а также угдеродные электроды, где катодом является активированный уголь, а анодом допированный ионами лития с целью понижения электродного потенциала углеграфитовый материал. Далее к этим материалам также добавились материалы ассиметричных гибридных конденсаторов, в которых положительный электрод состоит из оксида металла (некомпозитный), а отрицательный - активированный уголь, являющийся EDLC-материалом. В дальнейшем такая классификация и терминология в литературе стала размываться, что обусловило попытки некоторых авторов внести уточнения. Так, в работе [2] уточнено различие между псевдоемкостными электродными материалами и материалами электродов ЛИА: последние представляют собой редокс-системы с достаточно однородной по энергии поверхностью электроактивного вещества, тогда как в материалах первой группы процесс обратимой электрохимической реакции протекает на участках поверхности электродного материала с неоднородным энергетическим ландшафтом, что приводит к более сглаженному электрохимическому отклику в условиях наложения тока или потенциала. Высокая степень кристалличности интеркаляционных материалов создает энергетически равноценную электродную поверхность, в то время как высокоразвитая поверхность аморфных материалов образована большим количеством структурных дефектов, что сглаживает форму фарадеевского отклика. С недавних пор [3] стало распространяться употребление термина "суперконденсатор" в отношении многих оксидных (помимо уже используемых для этих целей RuO₂ и MnO₂), нитридных и карбидных материалов, отмечая таким образом значительный вклад псевдоемкостных процессов в классическое конденсаторное поведение электродов на их основе.

Таким образом, анализ многообразия свойств различных электроактивных материалов позволяет найти общность физической основы процессов в этих материалах и выстроить общую классификацию материалов. Однако, не следует рассматривать такую классификацию как некий новый физический принцип или закономерность, например новый механизм тех или иных процессов в материале. Механизмы и закономерности являются объективными явлениями и не зависят от отнесения их к той или иной категории. Подобная классификация уместна, в основном, в отношении функциональных свойств материалов. В то же время, в литературе можно наблюдать и такое довольно странное явление, когда при изучении электродного материала, руководствуясь некоторыми его функциональными свойствами, относят такой материал, например, к конденсаторным системам, и далее автоматически приписывают ему все остальные свойства данного класса материалов. Пример такого подхода изложен в работе [4], где материалу Ti₃SiC₂, который отличается высокими показателями электронной проводимости, приписываются также и высокие ионопроводящие и ионоаккумулирующие свойства по отношению к ионам лития. Выводы авторов базируются, в основном, на электрохимических откликах материала, полученных в растворах литиевых солей. Однако, предположения о механизме электрохимического поведения базируются лишь на аналогии формы электрохимических характеристик с другими известными материалами и остаются недостаточно обоснованными.

Следует отметить также и подход продуктивного использования данной классификации при разработке электродных композитов. Электрод современного ЛИА представляет собой сложный многокомпонентный композит, компоненты которого могут выполнять разнообразные функции: аккумулирования ионов, их транспорта, а также транспорта электронов к точкам, в которых происходит электрохимическая реакция. Однако, каждый компонент может быть полифункциональным, например: электропроводная добавка может также являться материалом с конденсаторными свойствами. Такие неосновные функции компонентов композита, на которые указывают некоторые авторы [2], могут быть целенаправленно использованы при разработке электродного материала. Кратко охарактеризуем конкретные способы создания композитов с TSC в качестве электропроводного компонента.

Соединения группы фосфатов лития и переходных металлов обладают прочной кристаллической структурой, состоящей из PO₄³⁻-групп и октаэдров MO₆ (М – ион переходного металла) [5, 6]. Способность сопротивляться объемным изменениям структуры в ходе обратимого внедрения ионов лития делает эти материалы одними из наиболее востребованных в качестве катодных материалов ЛИА. Им присущи такие преимущества, как высокая термическая и химическая стабильность, выдающаяся безопасность при работе, а также высокие удельные характеристики, позволяющие на равных конкурировать с высокоэнергоемкими слоистыми оксидами лития и переходных металлов. В фосфатной группе материалов одним из наиболее энергоемких является фосфат ванадия-лития (Li₃V₂(PO₄)₃, LVP). В наших предыдущих работах были подробно исследованы характеристики этого материала [7-11]. Превосходная способность электрода к скоростному заряду и разряду обеспечивается созданием углеродного покрытия частиц материала, обладающего высокими кинетическими характеристиками.

Относительно низкая электронная проводимость LVP $\approx 10^{-7}$ Ом⁻¹ см⁻¹ на фоне не столь низкого коэффициента диффузии 10⁻¹¹ см² с⁻¹ лля одного из трех ионов лития, по данным [12], приводит к существенному недобору циклируемой емкости в сравнении с теоретически возможной. В литературе предлагаются различные способы преодоления этой проблемы: путем легирования катионами в высоких степенях окисления [13-16], создания электропроводного углеродного покрытия частиц [17], уменьшения размера частиц [18], формирования своеобразной морфологии и текстуры [19]. В нашей работе был реализован подход к послойному формированию электроактивного композита на основе LVP. На начальном этапе на частицах LVP формировалось углеродное покрытие, которое положительно зарекомендовало себя в случае материалов с низкими проводящими свойствами [20-24]. Особенность реализованного нами подхода заключается в следующем этапе - нанесении модифицирующего слоя Ti_3SiC_2 (TSC) поверх углеродного покрытия частиц активного материала. Впервые эта фаза была получена Jeitschko и Nowotny в 1967 г. [25]. Продолжительное время интерес к этому соединению проявлялся в связи с высокими электро- и теплопроводностью (по этим показателям TSC превосходит титан), окислительной и термической стойкостью, а также механическими свойствами: прочностью на сжатие и модулем Юнга в сочетании с невысокой твердостью. В середине 1990-х годов Barsoum и El-Raghy синтезировали относительно фазово-чистые образцы Ti₃SiC₂ и предложили название для целого класса подобных соединений "фаза M_{n + 1}АХ_n" или просто МАХ-фаза, где М – переходный металл, А – элемент III–VI групп Периодической системы, а X – С и/или N [26]. Различие между представителями этого класса соединений состоит в количестве слоев атомов переходного металла М, которые разделяют слои атомов А [27, 28]. Наиболее значимым свойством МАХ-фаз для использования в литий-ионных технологиях является их высокая электронная проводимость (~10⁴ Ом⁻¹ см⁻¹) [29], и эти материалы положительно зарекомендовали себя в качестве модификатора LiFePO₄ [30]. Кроме того, порошок Ti₃SiC₂ обладает более высокой насыпной плотностью (4.52 г см⁻³) в сравнении с углеродными материалами, что делает его более предпочтительным для высокоэнергоемких литий-ионных аккумуляторов, применяемых, например, в электромобилях [31]. Также это позволило снизить сопротивление переносу заряда и повысить скорость зарядно-разрядного процесса для модифицированного TSC электродного материала на основе LiFePO₄ [30]. Авторы объяснили улучшение электрохимического поведения электрода формированием в межчастичном пространстве электропроводной сети, обеспечивающей подвод электронов к поверхностям раздела интеркаляционной и электропроводной фаз, а также соединение электропроводных плоскостей между собой. Условно авторы обозначили эту сеть термином "поверхность—точка". Этот подход был затем развит в работе [32], где при низких температурах были получены весьма привлекательные электрохимические характеристики. Емкость была в высокой степени стабильна при температуре -20° С. Вероятно, хорошие электрохимические характеристики модифицированных композитов Ti₃SiC₂ связаны с проводящими "мостиками", образованными высоко диспергированным Ti₃SiC₂.

Поскольку низкая проводимость является общей проблемой для фосфатных материалов, в настоящей работе в качестве субстрата в ТSC-модифицированных материалах были взяты LiFePO₄ (LFP/C) и LVP/C. Следует заметить, что публикации, посвященные TSC-модификации электродных материалов, немногочисленны, в качестве примера можно упомянуть работы [33, 34]. Авторы [33] на основании анализа данных HRTEM пришли к выводу, что кристаллиты TSC и аморфный углерод образуют единую сеть в межчастичном пространстве и на поверхности частиц LVP. Была предложена схема функционирования такого композитного материала, которую авторы [33] назвали моделью двухэтажного автобуса. В рамках этой модели обосновывались причины ускорения электронного и ионного транспорта в композитном электродном материале на основе интеркаляционного соединения и TSC. На основании сведений о кристаллической и зонной структуре TSC [35] авторы [33] сочли возможным одновременный перенос ионов Li и электронов внутри наноламинированной структуры TSC. В подтверждение своего предположения авторы приводили данные спектроскопии комбинационного рассеяния (Raman), которые указывали на присутствие LiF внутри частицы TSC после циклирования. Однако других данных, говорящих в пользу переноса ионов Li в структуре TSC в литературе обнаружить не удается. Напротив, имеются сведения о больших расчетных значениях энергии активации для миграции ионов H⁺ в структуре Ti_3SiC_2 [36], которые имеют значительно меньший радиус в сравнении с ионами Li⁺. На сегодняшний день механизм повышения характеристик фосфатных электродных материалов при их модифицировании с использованием TSC остается предметом дискуссии.

Основательные работы по синтезу МАХ-соединений и детальному исследованию их разнообразных характеристик были выполнены в научных центрах Швеции [37, 38]. Авторы протестировали разнообразные способы синтеза с использовани-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

ем различных исходных компонентов. TSC обычно получают путем смешения исходных компонентов в форме порошков с последующим высокотемпературным отжигом. По этой причине в большинстве случаев приходится использовать сверхстехиометрическое количество кремния в исходной смеси, чтобы компенсировать его убыль в результате испарения при температуре выше 1500°С. Если вкратце перечислить, то Ti₃SiC₂ может быть получен из исходных компонентов следующими способами: в ходе термообработки, сопряженной с прессованием [26], самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [39], химического осаждения из паровой фазы [40] и различных твердотельных реакций в системе Ti-Si-C [41-45]. В качестве еще одного распространенного подхода можно упомянуть карботермическое вакуумное восстановление смеси оксидов титана и кремния [46]. В качестве примера получения фазовочистого TSC можно упомянуть [47].

Предложенный нами способ получения требует относительно низкотемпературного отжига, благодаря реализации подхода, описанного в работе [48]. Этот подход позволил понизить температуру синтеза с 1500 до 1150°С за счет добавления порошка Al в реакционную смесь. Дисперсный Al в реакционной смеси промотирует образование TSC, поскольку быстро расплавляется и контактирует с поверхностью частиц других реагентов, при этом препятствуя их возможному окислению примесями в атмосфере печи, в результате ускоряется образование промежуточной фазы Ti₅Si₃, и далее – целевого продукта TSC. Авторы [49] также отметили положительный эффект от присутствия дисперсного Al в смеси исходных реагентов. В отсутствие дисперсного АІ в смеси исходных реагентов основной фазой продукта был TiC. Интенсивность пиков рентгеновской дифрактограммы Ti_3SiC_2 , $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 была довольно низкой, что свидетельствовало о низком содержании этих компонентов в продукте синтеза. С увеличением содержания дисперсного Al интенсивность пиков TiSi₂ и Ti₅Si₃ на дифрактограмме уменьшалась, а пиков Ti_3SiC_2 – наоборот, увеличивалась. В результате оптимизации состава реакционной смеси удалось получить продукт с содержанием 99 мас. % индивидуального компонента Ti_3SiC_2 , при этом содержание дисперсного Al составляло 0.1-0.2 мас. % [50]. Авторы предполагают в расплаве Al ускоренную взаимную диффузию Ti, Si и ТіС, которая способствует синтезу продукта Ti₃SiC₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза электродного материала на основе $Li_3V_2(PO_4)_3$ использовались следующие прекур-

соры: карбонат лития (Li₂CO₃ > 99%, OAO "Завод редких металлов", Российская Федерация), одноосновный фосфат аммония (NH₄H₂PO₄ > 99%, "Реахим". Российская Федерация). оксил ванадия (V) (V₂O₅ > 99%, "Химреактивснаб", Россия). Их смешивали в соотношении, соответствующем элементному составу: Li : V : P = 3 : 2 : 3. Затем к смеси добавляли 23.5 мас. % сажи для восстановления V⁺⁵ и формирования электропроводной матрицы композита. Далее реакционную смесь подвергали механохимической обработке в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (Новиц. Российская Федерация, 560 об/мин, 20 мин, среда – ацетон) при комнатной температуре. Термическую обработку проводили в трубчатой печи (поток аргона, скорость нагрева 10°С/мин) по двухстадийной схеме: 4 ч при 350°С, затем 8 ч при 800°С. В результате был получен композиционный материал Li₃V₂(PO₄)₃/C, состоящий из частиц Li₃V₂(PO₄)₃, диспергированных в углеродной матрице. Ti₃SiC₂ был получен твердотельным синтезом при 1150°С в присутствии дисперсного Al. В качестве исходных реагентов использовались порошки Ti, TiC, Si. По данным литературы [49], ТіС обнаруживается в реакционной смеси в процессе обработки в высокоэнергетической шаровой мельнице, поэтому данный реагент выступал в качестве одного из исходных веществ для синтеза. Кроме того, использование в качестве исходного вещества стехиометрического соединения углерода и титана предпочтительно, поскольку уменьшает вероятность отклонения от стехиометрии углерода в конечном продукте и снижает в нем количество примесей. Исходные вещества смешивалось в стехиометрических количествах. для компенсации испарения брался 5% избыток Si. Синтезированный порошок TSC подвергался обработке в высокоэнергетической шаровой мельнице в течение 1 ч при 560 об/мин для обновления поверхности частиц Ti₃SiC₂ с целью интенсификации взаимодействия модифицирующей добавки с поверхностью модифицируемого материала LVP/С или LFP/С. Сразу после завершения измельчения суспензию TSC по каплям добавляли к суспензии субстрата в ацетоне. Ацетон выпаривали при постоянном перемешивании, а затем смесь сушили в атмосферном сушильном шкафу при 100°С в течение ночи. Содержание фазы Ti₃SiC₂ в базовом образце электродного материала составляло 5 мас. % (использовались и другие содержания TSC при исследовании его влияния на характеристики электрода).

Активная масса электродов приготавливалась смешением 90 мас. % TSC-модифицированного $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ или LiFePO₄/C, 5 мас. % ацетиленовой сажи и 5 мас. % связующего PVdF. Электролитом являлся 1 М раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбонат : диметилкарбонат (1 : 1 по объему).

Электродную суспензию наносили на алюминиевую фольгу с использованием аппликатора "Doctor Blade". Электрохимические измерения проводились в герметичных ячейках из нержавеющей стали. Испытания в режиме гальваностатического заряда-разряда выполнялись с использованием зарядно-разрядных молулей Neware/BTS10V10mA (Neware Technology Limited, Китай). Электродные потенциалы здесь и далее приведены относительно Li/Li⁺-электрода в том же растворе. Все приведенные в настоящей работе удельные характеристики рассчитаны на полную массу электродного композита (включает Ti_3SiC_2 , углерод, $Li_3V_2(PO_4)_3$ или $LiFePO_4$). Многоканальный потенциостат-гальваностат Elins/P-20Х8 (Elins, Российская Федерация) применялся для проведения измерений методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Все электрохимические измерения проводились при 30°С. Токи заряда и разряда для электродных материалов на основе Li₃V₂(PO₄)₃ рассчитывались, исходя из соответствия 1 С удельному току 197 мА г⁻¹, для LiFePO₄ – удельному току 170 мА Γ^{-1} .

Рентгенодифракционный анализ образцов был выполнен на дифрактометре PANalytical Emругеап с использованием кобальтового излучения с длиной волны $CoK_{\alpha} \lambda = 1.790307$ Å. Данные о морфологии материалов, распределении частиц по размерам и локальном элементном составе с использованием метода EDAX были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JEOL JSM-6490LV с W-катодом при ускоряющем напряжении 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные и морфологические характеристики электроактивных композитов

На основании данных рентгенодифракционного анализа фазового состава продукта синтеза TSC, а также состава смеси исходных реагентов, была составлена схема синтетического процесса, включающая два основных этапа [47]:

$$5\mathrm{Ti} + 3\mathrm{Si} = \mathrm{Ti}_5\mathrm{Si}_3,\tag{1}$$

$$Ti_5Si_3 + 10TiC + 2Si = 5Ti_3SiC_2.$$
 (2)

Содержание целевой фазы Ti_3SiC_2 в конечном продукте синтеза было около 50 мас. %. В качестве примесей обнаруживались TiC (около 30 мас. %) и Ti_5Si_3 (около 20 мас. %), что свидетельствовало о неполном протекании твердофазной реакции синтеза (рис. 1). Несмотря на то, что температура отжига (1150°C) была существенно ниже температуры плавления Si (1415°C), скорость его испарения в ходе отжига и вывода из зоны твердофазной реакции была значительной, поэтому 5% избытка Si оказалось недостаточно для компенсации его убыли из-за испарения, что привело к невысокому выходу целевого продукта. Однако, это не могло стать помехой к использованию TSC-содержащего продукта в качестве поверхностного модификатора электродных материалов, поскольку обнаруженные примеси сами по себе могут использоваться в качестве поверхностного модификатора в силу достаточно высоких электропроводящих свойств и химической стабильности в агрессивных средах.

TSC-содержащий продукт перед использованием в качестве поверхностного модификатора подвергался измельчению для уменьшения размера частиц и достижения узкого распределения частиц по размерам. Кроме того, по данным работы [51], механохимическая обработка (МО) удаляет поверхностные пленки, обновляя поверхность частиц, что способствует их более активному взаимодействию с поверхностью частиц модифицируемого электродного материала. Процелура МО при получении исследуемых материалов применялась дважды. В начале МО использовалась для обработки смеси исходных реагентов для синтеза TSC с целью активации реагентов и снижения температуры термообработки [49]. На следующем этапе МО применялась в отношении смесей TSC с модифицируемым электродным материалом (LVP/C или LFP/C), диспергированных в среде ацетона, что способствовало однородному распределению частиц TSC в межчастичном пространстве LVP/С или LFP/С. Процедура проводилась по схеме "мокрый по мокрому" для предотвращения агрегации и агломерации частиц материалов. Запечатленные на рис. 2а полидисперсные частицы TSC варьируются в размерах от нескольких десятых до нескольких мкм и собраны в довольно рыхлые скопления, тогда как субстрат LVP/С представляет собой довольно крупные и плотные образования – агломераты (рис. 2б). Какой-либо предварительной механохимической обработки исходного порошкового композитного материала LVP/С не проводилось с целью сохранения целостности углеродного покрытия частиц. Таким образом, нанесение слоя TSC на поверхность частиц композитного материала LVP/С позволило создать "послойную" структуру частиц композита LVP/C/TSC (рис. 2в).

Для убедительного подтверждения присутствия частиц TSC на поверхности LVP была проведена серия экспериментов по сравнительному элементному анализу с использованием метода EDAX немодифицированных образцов LVP/C и образцов LVP/C/TSC с нанесенным на поверхность частиц TSC-покрытием. Во втором случае мы обнаружили присутствие элементов, составляющих ожидаемые фазы – LVP, C и TSC в соответствующих количественных соотношениях (табл. 1).



Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного образца Ti_3SiC_2 . На графике отмечены рефлексы присутствующих в образце кристаллических фаз.

Отклонение от стехиометрии упомянутых компонентов обусловлено погрешностью метода EDAX и относительно небольшим количеством модифицирующей фазы TSC (5 мас. %). Внутренние ограничения элементного анализа методом EDAX обусловлены тем, что границы области анализируемого образца, активированного электронным пучком, захватывают не только часть площади поверхности, но и распространяются вглубь образца. Таким образом, анализируемый сигнал от образца отражает усредненный состав всех веществ, которые находятся в активированном объеме.

Предположение о возможном допировании LVP-элементами, содержащимися в TSC, не находит подтверждения в работе [33], где авторы исследовали композит LVP/C/TSC с использованием метода XPS. Авторы показали, что значения энергии связи атомов в соединении TSC в модифицированных образцах электродного материала соответствуют таковым в чистом TSC, а энергия связи иона V³⁺ в модифицированном материале

Таблица 1. EDAX данные по локальному элементному составу TSC-модифицированного LVP/C-электродного материала

Элемент (спектральная линия)	Содержание, атом. %	Погрешность определения, атом. %
C (<i>K</i>)	11.50	±0.12
O (<i>K</i>)	56.12	± 0.66
Al (<i>K</i>)	0.04	± 0.01
Si (<i>K</i>)	0.53	± 0.03
P (<i>K</i>)	16.63	±0.12
Ti (<i>K</i>)	1.68	± 0.04
V (<i>K</i>)	13.50	±0.10



Рис. 2. SEM микрофотографии образцов: (a) – Ti₃SiC₂, (б) – LVP/C, (в) – Ti₃SiC₂-модифицированного LVP/C.



Рис. 3. Зарядно-разрядные характеристики 5-го, 20-го и 40-го циклов при токе 1 С образцов TSC-модифицированного LVP/С-электродного материала, прошедших (серые линии) и не прошедших (черные линии) термообработку после поверхностной TSCмодификации.

на основе LVP соответствует таковой в чистом LVP [52, 53], что явно свидетельствует об отсутствии взаимодействия между атомами поверхностного модификатора (TSC) и субстрата (LVP). Более того, если бы возможность допирования все же существовала, процедура термообработки способствовала бы этому процессу. Сравнение электрохимического поведения образцов, прошедших и не прошедших термообработку, показало отсутствие различий в уровне емкости, однако термообработанные образцы показали более высокую поляризацию и сглаженные кривые (рис. 3). Трансформация кривых может свидетельствовать о влиянии термообработки на состояние самого LVP, например о возникновении небольших изменений в структуре: концентрации дефектов, состоянии поверхности частиц и т.д. Далее в работе, чтобы исключить влияние на свойства электродного материала различных неучтенных факторов, к термообработке модифицированных образцов не прибегали.

Гальваностатические зарядно-разрядные испытания с последовательно меняющимся током были выполнены для электродов на основе материалов LVP/C/TSC и LVP/C (рис. 4). На первых четырех циклах ток последовательно увеличивался в следующем порядке: 0.1–0.2–0.5–1 С, после-



Рис. 4. Зависимости разрядной емкости от номера цикла при гальваностатическом циклировании образцов немодифицированного (пустые маркеры) и TSC-модифицированного (закрашенные маркеры) LVP/C-электродного материала: первые 3 цикла при последовательно меняющемся токе 0.1–0.2–0.5 С, 4-й и все последующие циклы при токе 1 С. На вставке – зависимость емкости от тока циклирования для первых 4 циклов.

дующие 100 циклов проводились при токе 1 С. На первых циклах (рис. 4, вставка) заметных различий в электрохимическом поведении образцов не наблюдалось. Заметное различие в поведении образцов проявилось при испытании на стабильность емкости в условиях многократно повторяющихся циклов заряда—разряда при токе 1 С: стартуя от значения 117 мА ч г⁻¹, емкость образца LVP/C приняла значение 53 мА ч г⁻¹, в то время как емкость модифицированного TSC образца LVP/C/TSC стала 100 мА ч г⁻¹.

Среднее значения коэффициента диффузии ионов лития в материале $Li_3V_2(PO_4)_3$, по данным [54], составляет 10^{-10} см² с⁻¹. Ускоренная относительно других катодных материалов кинетика транспорта ионов лития обеспечивает растущую токовую нагрузку. В нашей предыдущей работе [9] было показано, что электроды на основе LVP/C способны к очень быстрому заряду—разряду (током выше 300 C). Способность выдерживать высокие токи циклирования для поверхностно модифицированных или немодифицированных образцов LVP/C во многом зависит от особенностей синтеза, состава углеродного про-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

водящего компонента и конкретного способа изготовления композитного электрода. В данной работе применялась идентичная процедура изготовления электродов на основе обоих типов материалов (LVP/C и LVP/C/TSC), при этом данные исследований показали приблизительно равный уровень емкости при токе менее 1 С (рис. 4). В других работах различие в емкости модифицированных и немодифицированных образцов наблюдалось уже при токе 0.5 С [34], а величина разрядной емкости двух типов образцов зависела от величины тока, начиная уже с 0.1 С [33].

В настоящей работе предлагается алгоритм оценки одного из важнейших транспортных параметров — коэффициента диффузии ионов лития в твердом теле *D* путем сравнения зависимостей емкости от тока циклирования модифицированных и немодифицированных образцов интеркалируемого литием электродного материала. Этот параметр характеризует кинетику переноса ионов Li в структуре твердого тела и позволяет сравнивать различные электродные материалы. Их можно условно разделить на две группы: материалы с так называемым поведением твердого раствора (с гомогенным состоянием в широ-

Рис. 5. Типичная форма зарядной и разрядной кривых TSC-модифицированного LVP/C-электродного материала при токе 0.1 C.

ком диапазоне концентраций ионов лития) и материалы с выраженным двуфазным поведением (с гомогенным состоянием в узком диапазоне концентрации ионов лития. за пределами которого система становится гетерогенной). Несмотря на серию областей фазовых переходов, которые происходят в ходе заряда или разряда LVP и отражаются в форме плато на зарядно-разрядных кривых (рис. 5), этот материал скорее относится к первой группе, и для анализа электрохимического отклика электрода можно использовать модель полубесконечной диффузии [9]. Следовательно, диффузионная длина L (глубина проникновения ионов Li в частицу электродного материала) и τ – постоянная времени линейной диффузии связаны известным соотношением:

$$\tau = \frac{L^2}{D},\tag{3}$$

где *D* – коэффициент диффузии.

При условии, что в ходе одного периода заряда или разряда теоретическая емкость электрода не достигалась, можно допустить, что фронт диффузии ионов Li внутри каждой частицы не достигал внутренней границы диффузионного слоя, поэтому можно принять, что в любой момент времени $t < \tau$ сохранялись условия полубесконечной диффузии. Как было упомянуто выше, различие между электродами на основе TSC-модифицированных и немодифицированных материалов возникало при величине тока, превышающей определенный предел, выраженный в единицах С. Если предположить, что слой TSC не участвует в транспорте ионов Li, то эффект от его присутствия заключается в увеличении электронной проводимости объема электрода. При низких токах заряда-разряда (медленном продвижении диффузионного фронта вглубь частицы электродного материала) наблюдался одинаковый уровень емкости электродов обоих типов. Это означает, что проводимость обоих образцов избыточна для данной скорости зарядного или разрядного процесса (скорости продвижения диффузионного фронта). Как известно, общая проводимость включает электронную и ионную составляющие. При условии, что в обоих образцах содержится один и тот же тип интеркаляционного электродного материала, одинаковые емкости обоих электродов свидетельствуют об одинаковом эффективном значении коэффициента лиффузии D ионов Li. При условии, что TSC не взаимодействует с материалом субстрата и не допирует его, он не влияет на значение D для материала LVP/C/TSC. Очевидно, что практический уровень емкости обоих типов электродов зависит от электронной составляющей проводимости частицы LVP при протекании тока в ходе зарядного или разрядного процесса. Проводящая добавка (ацетиленовая сажа) в объеме электрода обеспечивает перенос электронов от металлической подложки (токоотвода) и распределение электронов между частицами активного материала. Слой углеродного покрытия, покрывающий поверхность частиц LVP, обеспечивает подвод электронов к точкам на поверхности частиц материала. Пока ток через электрод относительно низкий, углеродный проводящий компонент справляется с подводом электронов на уровне, необходимом для движения ионов Li в структуре LVP, поэтому реализуемая электродом емкость определяется диффузионным процессом. Однако, начиная с определенного значения тока. проводимость углеродного компонента дальше не способна поддерживать возросший ток заряда или разряда, поэтому характеристики электрода будут ограничиваться скоростью подвода электронов к частице LVP. Дальнейшее увеличение токовой нагрузки приводит к разнице в уровнях емкости электродов на основе LVP/С и LVP/С/ТSC. Для последнего электропроводный компонент, содержащий TSC, продолжает поддерживать высокую скорость переноса электронов. Для первого электрода с меньшей электронной проводимостью скорость переноса электронов оказывается недостаточно высокой, что приводит к снижению циклируемой емкости. Первое значение тока, при котором зависимости емкости от тока заряда или разряда для двух типов электродов начинают расходиться, соответствует моменту смены лимитирующей стадии электродного процесса с диффузионной на стадию подвода электронов. Эти характеристики можно использовать для определения коэффициента диффузии в материале.



Электродный материал, публикация	$C_{\rm actual}/C_{\rm max}$	<i>d</i> , 10 ⁻⁴ , см	<i>L</i> , 10 ⁻⁴ , см	τ, c	$D, \mathrm{cm}^2 \mathrm{c}^{-1}$
LVP/C/TSC (5 wt %) [33], 25°C	1 (170/170)	3.2	3.2	36000	2.8×10^{-12}
LVP/C/TSC (4 wt %) [34], 0°C	0.9 (130/140)	2.4	2.2	6480	7.5×10^{-12}
LVP/C/TSC (4 wt %) [34], -20°C	1 (120/120)	2.4	2.4	18000	3.3×10^{-12}
Данная работа, 30°С	0.8 (120/150)	1.5	1.2	2880	5.0×10^{-12}

Таблица 2. Оценка значений D по литературным данным

Глубина продвижения фронта диффузии ионов Li вглубь частицы в каждом периоде заряда или разряда коррелирует с практической удельной емкостью электрода (C_{actual}) и может быть рассчитана, исходя из размера частиц, и выражена в процентах от максимально достижимой на практике емкости материала C_{max} , которая обычно реализуется при минимальной токовой нагрузке в условиях полубесконечной линейной диффузии. Таким образом, среднюю глубину проникновения диффузионного фронта L можно рассчитать с использованием уравнения (4):

$$L = \frac{C_{\text{actual}}}{C_{\text{max}}} d, \tag{4}$$

где d — размер частиц, определенный по данным SEM или кривой распределения частиц по размерам. C_{max} на практике не достигает C_{theor} , поскольку способ изготовления электрода неидеален, что приводит к изоляции некоторого количества электродного материала. Поскольку в реальном токообразующем процессе участвует только активная часть материала, в знаменателе используется именно максимальная практическая емкость. Для расчета *D* выбирается точка на оси тока, в которой зависимости емкости электродов на основе LVP/С и LVP/С/ТЅС начинают расходиться. Координаты этой точки C_{actual} и соответствующее значение і используются для определения переходного времени τ, которое соответствует длительности соответствующего зарядного или разрядного полуцикла:

$$\tau = 3600 \frac{C_{\text{actual}} C_{\text{theoretical}}}{iC_{\text{max}}}.$$
 (5)

Емкость и ток должны быть выражены в соответствующих единицах, например мА ч Γ^{-1} и мА Γ^{-1} . Комбинируя уравнения (4) и (5), получаем выражение для коэффициента диффузии *D*:

$$D = \frac{iC_{\text{actual}}d^2}{3600C_{\text{max}}C_{\text{theoretical}}} \,. \tag{6}$$

Данные ряда публикаций по значениям емкости, тока заряда—разряда и размера частиц собраны в табл. 2 вместе с рассчитанными значениями *D*. Следует, однако, отметить, что в некоторых случаях представленных в литературе данных было недостаточно для оценки *D* (такие значения

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

выделены курсивом), поскольку представленные в публикациях зависимости стартовали уже с довольно высоких значений тока, когда уже наблюдалось различие между модифицированными и немодифицированными образцами. Это снижает надежность значений D, определенных из этих данных. Следует ожидать, что найденные по данным различных публикаций значения D для одной и той же температуры должны быть близки друг к другу, поскольку в эксперименте участвовал один и тот же электродный материал — Li₃V₂(PO₄)₃.

Естественно ожидать уменьшение D с понижением температуры (табл. 2): эта тенденция подтверждается данными в строках 2 и 3 таблицы, хотя строка 1 выпадает из указанной закономерности. Также несколько выпадают из данного тренда и наши собственные данные (строка 4 табл. 2). Все это можно объяснить неоднородностью экспериментальных условий, в которых были получены представленные данные. Поэтому корректно сравнивать результаты в пределах одной работы (строки 2 и 3 табл. 2). Поскольку значение коэффициента диффузии испытывает влияние различных экспериментальных факторов, надежным можно считать лишь порядок его величины. Для представленных в табл. 2 условий можно ожидать колебание D в пределах одного порядка, совпадение которого у значений D, найденных в различных работах, можно считать подтверждением нашего предположения, что присутствие Ti₃SiC₂ в качестве поверхностного модификатора частиц Li₃V₂(PO₄)₃ влияет только на электронную составляющую проводимости, не затрагивая ионную.

Для подтверждения отсутствия электрохимической активности Ti_3SiC_2 были выполнены измерения методом циклической вольтамперометрии (рис. 6). ЦВА-кривые электродов на основе LVP/C/TSC и TSC (композит с ацетиленовой сажей и связующим) при низкой скорости развертки потенциала измеряли в диапазоне потенциалов 3.0–4.6 В. Линия на вставке в рис. 6 соответствует отклику фазы Ti_3SiC_2 : на ЦВА-кривой не обнаруживается область активного внедрения лития, а очень низкий ток, медленно увеличивающийся с ростом потенциала, был обусловлен побочными процессами, связанными с окислением электролита. С учетом содержания TSC в



Рис. 6. Циклические вольтамперограммы при скорости линейной развертки потенциала 0.05 MB c^{-1} для композитных электродов на основе TSC (на вставке) и TSC-модифицированного LVP/C; прерывистая линия на рисунке отражает вклад содержащегося в электроде TSC в результирующий отклик тока (масса LVP/C/TSC в электроде 6.75 мг, содержание TSC 5 мас. %).



Рис. 7. Зависимости остаточной емкости (% от начального уровня) от номера цикла при гальваностатическом циклировании образцов немодифицированного (пустые маркеры) и TSC-модифицированного (закрашенные маркеры) LVP/C-электродного материала при токе 1 С.

LVP/C/TSC-электроде, на рис. 6 представлена прерывистая линия, отражающая вклад тока, создаваемого TSC в общий отклик электрода (сплошная линия). Как видно, отклик всего LVP/C/TSC-электрода намного сильнее отклика содержащегося в нем TSC. Можно с определенностью сказать, что вклад Ti_3SiC_2 в общий электродный фарадеевский процесс незначителен, из чего следует, что данная фаза не участвует в интеркаляционном переносе и накоплении ионов лития в рассматриваемом диапазоне потенциалов электрода.

Поверхностная TSC-модификация LVP/C оказывает существенное положительное влияние на стабильность циклирования электродов на основе такого материала. Сравнительные исследования показали, что в идентичных условиях электрод на основе LVP/C сохранял к 100-му циклу лишь приблизительно половину начальной разрядной емкости, в то время как электрод на основе LVP/C/TSC-материала сохранял емкость около 85% от первоначального уровня (рис. 7). Мы полностью разделяем мнение авторов [29], что в композитном электродном материале TSC создает эффективную проводящую сеть из-за дисперсности и наноламинированной структуры частиц TSC в LVP/C/TSC. Одной из задач настоящей ра-



Рис. 8. Зависимости емкости и остаточной емкости (на вставке, в % от начального уровня) от номера цикла: (а) для TSC-модифицированного LVP/C-электродного материала с различным содержанием TSC (5 мас. % – черная линия, 10 мас. % – серая линия); (б) для немодифицированного (пустые маркеры) и TSC-модифицированного (закрашенные маркеры) LFP/C-электродного материала при токе 1 С.

боты было выяснение характера влияния TSC на электрохимические характеристики модифицированных им электродных материалов. Рассмотрим работу электрола в гальваностатическом режиме, который предполагает постоянный поток ионов Li через границу электрод/электролит. Скорость распространения тока из поверхностного слоя в объем частицы зависит от внутренних свойств материала, таких как ионная диффузия и электронная проводимость. Обладающие высокой электронной проводимостью частицы TSC в составе композитного материала LVP/C/TSC создают на поверхности частиц LVP множество участков, насыщенных электронами и способных принимать ионы лития, которые в дальнейшем булут распрелеляться в объеме частии LVP. Чем больше совокупная поверхность, к которой обеспечен подвод электронов, тем более однородным становится распределение ионного тока по этой поверхности. В этих условиях снижается доля "перегруженных" повышенным потоком ионов Li, либо избыточно поляризованных участков поверхности, что положительно влияет на стабильность структуры $Li_3V_2(PO_4)_3$, а следовательно, повышается стабильность зарядно-разрядных характеристик электрода в ходе многократно повторяющихся циклов. Такой механизм снижению скорости деградации емкости LVP/C/TSCэлектродов в сравнении с LVP/С-электродами выглядит более закономерным, чем возможная изоляция поверхности LVP от непосредственного контакта с электролитом, который обусловливает нежелательные химические взаимодействия и деградацию структуры материала. Обычно в литературе именно изоляцией поверхности электродного материала и приданием ей защитных свойств объясняют положительное влияние поверхностной молификации на стабильность при циклировании [55]. В некоторых случаях (например, LiCoPO₄) роль поверхностной химии в деградации емкости очень существенна, и взаимодействие электрода с электролитом приводит к прогрессирующему снижению характеристик изза разрыва связей Р-О в группировках РО₄ на поверхности материала [56]. Хотя в основном фосфатные материалы устойчивы к различным типам электролитов, и для Li₃V₂(PO₄)₃, в частности, не происходит интенсивного растворения ванадия, тогда как в случае других катодных материалов (например, из класса слоистых оксидов лития и переходных металлов) растворение переходного металла является одним из наиболее негативных факторов [57]. Дополнительную защитную функцию в нашем случае несет углеродный компонент, распределенный по поверхности материала.

Данные нашего эксперимента для образцов с различным содержанием TSC в композитном материале подтверждают предложенный механизм действия поверхностного модификатора: чем больше его содержание, тем меньше повреждающее воздействие на структуру основного интеркаляционного материала (рис. 8а). Данные на рис. 8а свидетельствуют, что TSC является балластным компонентом электрода, и его количество коррелирует с начальным уровнем разрядной емкости: увеличение содержания балластного компонента ведет к снижению емкости. Так, для образца с 10% TSC относительно образца с 5% TSC наблюдалось снижение разрядной емкости на 5%.

Эффект от присутствия TSC в композитном электродном материале схож с влиянием на электрохимическое поведение углеродных электропроводных добавок, однако есть и особенности, обусловленные исключительно высокими электропроводящими свойствами. В то же время, имеются противоречивые сведения о влиянии TSC на транспорт ионов Li [33]. С одной стороны, обсуждается, что агломерация частиц TSC влияет на перенос иона Li между электролитом и активным материалом, т.е. частицы TSC изолируют поверхность активного материала. Для обоснования возможности движения ионов Li между слоями Ті и Si в структуре TSC была предложена модель двухэтажного автобуса. При наличии у Ti₃SiC₂ литий-ионной проводимости, увеличение содержания TSC в композитном электродном материале должно приводить к монотонному изменению коэффициента диффузии ионов Li. Фактически, наблюдалась зависимость D от содержания TSC с экстремумом, положение которого зависит от температуры [33, 34]. Авторы объяснили данный факт тем, что агрегация частиц Ti₃SiC₂ блокирует диффузию ионов лития при большой извилистости путей диффузии в электродном материале, что создает немонотонную форму кривой зависимости D от содержания TSC [30]. Вызывает сомнение, чтобы увеличение содержания TSC на 1% приводило к заметной агломерации и ухудшению электрохимических характеристик, поскольку электрохимический отклик композитного электрода не столь чувствителен к изменению содержания электропроводного компонента [33]. Мы исходим из того, что данные [30] следует интерпретировать иначе: положительный эффект поверхностной модификации электродного материала с использованием TSC следует связывать только с повышением электронной проводимостью и ускорением стадии переноса заряда, что способствовало увеличению скорости электрохимического процесса. Следовательно, TSC является балластным компонентом, создающим электронопроводящую матрицу, которая обеспечивает необходимый поток электронов для поддержания пропорционального потока ионов за счет протекания окислительно-восстановительного превращения иона переходного металла. Предложенный нами механизм действия поверхностного модификатора подтверждается результатом расчета [36], который на примере атомов Н показывает, что для их миграции в структуре Ti₃SiC₂ требуется преодолеть значительный активационный барьер, хотя радиус ионов Н существенно меньше радиуса иона лития [58].

При разработке электродных материалов всегда возникает выбор между уровнем емкости и скоростью ее деградации при циклировании. Такой выбор возникает и при TSC-модификации

электродного материала LiFePO₄ (рис. 8б). Модифицированный электрод отличается большей стабильностью характеристик при циклировании. Высокие электрохимические характеристики модифицированного TSC катодного материала оливинового типа определены как при комнатной температуре [30], так и при пониженной температуре [32]. Характеристики циклирования наших электродов на основе модифицированных электролных материалов более высокие. чем представленные в работе [30], однако уровень емкости ниже, что объясняется меньшим солержанием активного интеркаляционного материала в композите. Электронная проводимость LiFePO₄ превосходит ионную проводимость [59], что определяет его электрохимические характеристики. И ожидалось, что стабильное циклическое поведение будет достигнуто за счет модификации поверхности Ti₃SiC₂, что значительно повысит его электронную проводимость. Действительно, для TSC-модифицированного LFP была получена низкая скорость легралации емкости – менее 1 мА ч Γ^{-1} за цикл. Тот факт, что одно соединение для модификации поверхности (фаза Ti₃SiC₂) действует сходным образом для разных типов модифицируемых материалов (LVP/C и LFP/C), подтверждает неспецифический характер действия данного поверхностного модификатора и позволяет рассматривать TSC как универсальный компонент различных композитных электродных материалов. Известное для катодных материалов явление постепенного растворения переходного металла в электролите присуще LiFePO₄ в крайне малой степени [60]. Таким образом, электродный материал на основе LiFePO₄ не требует поверхностного покрытия, которое защищает материал от нежелательного взаимодействия с электролитом, однако и в случае LFP наблюдалось улучшение электрохимического поведения при модификации TSC композитного электродного материала, который связан с повышением электронной проводимости и, как результат стабилизации состояния структуры электродного материала при многократно повторяющихся циклах зарядаразряда в соответствии с описанным выше механизмом. В результате, фаза Ti₃SiC₂ снижает скорость деградации емкости электрода в процессе длительного циклирования.

Еще одним обстоятельством, которое планировалось прояснить в рамках настоящей работы, было выделение вклада основной примеси в составе материала TSC-TiC в электрохимическое поведение LVP/C/TSC-материала. Наши испытания показали, что, не смотря на более высокую начальную емкость электрода на основе LVP/C, модифицированного фазово-чистым TiC, скорость снижения его емкости от цикла к циклу была столь же высокой, как и у немодифицированного LVP/C-электрода. Однако, приблизительно



Рис. 9. Зависимости разрядной емкости от номера цикла для немодифицированного (пустые черные маркеры), TSC-модифицированного (закрашенные маркеры) и TiC-модифицированного (пустые серые маркеры) LVP/C-электродного материала при токе 1 С.

после 40-го цикла емкость электрода на основе LVP/C/TSC-материала начала превосходить емкость электрода на основе модифицированного фазово-чистым TiC LVP/C-материала (рис. 9).

Таким образом, можно заключить, что высоко электропроводная твердая фаза, диспергированная на поверхности частиц интеркаляционного электродного материала с низкой электронной проводимостью, снижает скорость деградации емкости модифицируемого электродного материала при циклировании. Причем, этот эффект коррелирует с величиной электронной проводимости модификатора: Ti₃SiC₂ имеет на порядок более высокую электронную проводимость, чем ТіС, в результате чего ТЅС-модифицированный электродный материал показывает большую стабильность емкости при циклировании в сравнении с ТіС-модифицированным электродным материалом. Иными словами, электронная проводимость модифицированной поверхности электродного материала с низкой электронной проводимостью является ключевым фактором электрохимической стабильности такого материала при циклировании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были подробно рассмотрены способы поверхностного модифицирования интеркаляционных электродных материалов с низкой электронной проводимостью твердыми соединениями-модификаторами, имеющими высокую электронную проводимость, на примере известного соединения-модификатора Ti₃SiC₂, принадлежащего к группе так называемых MAX-

фаз, а также двух модифицируемых интеркаляционных материалов Li₃V₂(PO₄)₃ и LiFePO₄. Представлены результаты оптимизации процесса синтеза соединения-модификатора TSC с целью приведения температуры синтеза к умеренному значению (ниже температуры испарения Si) и достижения при этом высокого содержания в продукте синтеза целевой фазы Ti₃SiC₂. Разработан способ поверхностной модификации электродного материала по ступенчатой схеме с высокой степенью однородности распределения частиц TSC по поверхности электродного материала на примере композита LVP/C. В результате на поверхности фосфатных электродных материалов создавалась сеть эффективного подвода электронов. Анализ данных эксперимента по гальваностатическому циклированию электродов на основе композитного электродного материала LVP/C/TSC с различным содержанием поверхностного модификатора TSC в сопоставлении с литературными данными показал, что высокая электронная проводимость модифицированной поверхности является ключевым параметром, определяющим стабильность электрохимических характеристик при длительном циклировании. Было показано также, что фаза TSC является электрохимически неактивным, в смысле накопления ионов Li, балластным компонентом, который также непосредственно не участвует в переносе ионов Li, однако опосредованно, за счет повышения электронной проводимости поверхности электродного композита и интенсификации подвода электронов к частицам интеркаляционного материала, увеличивает скорость транспортных процессов в материале, что отражается на величине эффективного коэффициента диффузии ионов Li. Было установлено отсутствие влияния протекторного действия слоя Ti₃SiC₂ на поверхности частиц электродного материала от нежелательных взаимодействий с компонентами электролита на стабильность характеристик модифицированных электродов при циклировании, а снижение скорости деградации емкости материала обусловлено более равномерным распределением тока по его поверхности. В результате наблюдалась стабилизация структуры модифицируемого электродного материала при циклировании. Установленные закономерности влияния поверхностной TSC-модификации могут быть использованы при оптимизации структуры других электродных материалов с низкой электронной проводимостью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00381).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Conway, B.E., Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, p. 1539.
- 2. Eftekhari, A., Low voltage anode materials for lithiumion batteries, *Energy Storage Mater.*, 2017, vol. 7, p. 157.
- 3. Simon, P., Gogotsi, Y., and Dunn, B., Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science*, 2014, vol. 343, p. 1210.
- Xu, J., Zhao, M.-Q., Wang, Y., Yao, W., Chen, C., Anasori, B., Sarycheva, A., Ren, C.E., Mathis, T., Gomes, L., Zhenghua, L., and Gogotsi, Y., Demonstration of Li-Ion Capacity of MAX Phases, *ACS Energy Lett.*, 2016, vol. 1, p. 1094.
- Huang, H., Yin, S.-C., Kerr, T., Taylor, N., and Nazar, L.F., Nanostructured Composites: A High Capacity, Fast Rate Li₃V₂(PO₄)₃/Carbon Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.*, 2002, vol. 14, p. 1525.
- Gaubicher, J., Wurm, C., Goward, G., Masquelier, C., and Nazar, L., Rhombohedral Form of Li₃V₂(PO₄)₃ as a Cathode in Li-Ion Batteries, *Chem. Mater.*, 2000, vol. 12, p. 3240.
- 7. Ivanishchev, A.V., Churikov, A.V., and Ushakov, A.V., Lithium transport processes in electrodes on the basis of $Li_3V_2(PO_4)_3$ by constant current chronopotentiometry, cyclic voltammetry and pulse chronoamperometry, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, p. 187.
- 8. Ivanishchev, A.V., Churikov, A.V., Ivanishcheva, I.A., and Ushakov, A.V., Lithium diffusion in $Li_3V_2(PO_4)_3$ based electrodes: a joint analysis of electrochemical impedance, cyclic voltammetry, pulse chronoamperometry, and chronopotentiometry data, *Ionics*, 2016, vol. 22, p. 483.
- Ivanishchev, A.V., Ushakov, A.V., Ivanishcheva, I.A., Churikov, A.V., Mironov, A.V., Fedotov, S.S., Khasanova, N.R., and Antipov, E.V., Structural and electrochemical study of fast Li diffusion in Li₃V₂(PO₄)₃based electrode material, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 230, p. 479.
- Babbar, P., Ivanishchev, A., Churikov, A., and Dixit, A., Electrochemical behavior of carbonic precursor with Na₃V₂(PO₄)₃ nanostructured material in hybrid battery system, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 3067.
- 11. Ushakov, A.V., Makhov, S.V., Gridina, N.A., Ivanishchev, A.V., and Gamayunova, I.M., Rechargeable lithium-ion system based on lithium-vanadium(III) phosphate and lithium titanate and the peculiarity of it functioning, *Monatsh. Chem.*, 2019, vol. 150, p. 499.
- Sun, C., Rajasekhara, S., Dong, Y., and Goodenough, J.B., Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Properties of Li₃V₂(PO₄)₃/C-Based Composites for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2011, vol. 3, p. 3772.
- Chen, Y., Zhao, Y., An, X., Liu, J., Dong, Y., and Chen, L., Preparation and electrochemical performance studies on Cr-doped Li₃V₂(PO₄)₃ as cathode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 5844.

- Yao, J., Wei, S., Zhang, P., Shen, C., Aguey-Zinsou, K.-F., and Wang, L., Synthesis and properties of Li₃V_{2-x}Ce_x(PO₄)₃/C cathode materials for Li-ion batteries, *J. Alloy. Compd.*, 2012, vol. 532, p. 49.
- Yuan, W., Yan, J., Tang, Z., Sha, O., Wang, J., Mao, W., and Ma, L., Mo-doped Li₃V₂(PO₄)₃/C cathode material with high rate capability and long term cyclic stability, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 72, p. 138.
- Bini, M., Ferrari, S., Capsoni, D., and Massarotti, V., Mn influence on the electrochemical behaviour of Li₃V₂(PO₄)₃ cathode material, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 2648.
- Ren, M.M., Zhou, Z., Gao, X.P., Peng, W.X., and Wei, J.P., Core-Shell Li₃V₂(PO₄)₃@C Composites as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, p. 5689.
- Pan, A., Liu, J., Zhang, J.-G., Xu, W., Cao, G., Nie, Z., Arey, B.W., and Liang, S., Nano-structured Li₃V₂(PO₄)₃/carbon composite for high-rate lithiumion batteries, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 1674.
- 19. Teng, F., Hu, Z.-H., Ma, X.-H., Zhang, L.-C., Ding, C.-X., Yu, Y., and Chen, C.-H., Hydrothermal synthesis of plate-like carbon-coated Li₃V₂(PO₄)₃ and its low temperature performance for high power lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 91, p. 43.
- Eftekhari, A., LiFePO₄/C nanocomposites for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2017, vol. 343, p. 395.
- Konarova, M. and Taniguchi, I., Synthesis of carboncoated LiFePO₄ nanoparticles with high rate performance in lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 3661.
- Chong, J., Xun, S., Song, X., Ridgway, P., Liu, G., and Battaglia, V.S., Towards the understanding of coatings on rate performance of LiFePO₄, *J. Power Sources*, 2012, vol. 200, p. 67.
- Kam, K.C., Gustafsson, T., and Thomas, J.O., Synthesis and electrochemical properties of nanostructured Li₂FeSiO₄/C cathode material for Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 356.
- 24. Fujita, Y., Iwase, H., Shida, K., Liao, J., Fukui, T., and Matsuda, M., Synthesis of high-performance Li₂FeSiO₄/C composite powder by spray-freezing/freeze-drying a solution with two carbon sources, *J. Power Sources*, 2017, vol. 361, p. 115.
- 25. Jeitschko, W. and Nowotny, H., Die Kristallstruktur von Ti₃SiC₂ ein neuer Komplexcarbid-Typ, *Monatsh. Chem.*, 1967, vol. 98, p. 329.
- Barsoum, M.W. and El-Raghy, T., Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti₃SiC₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, vol. 79, p. 1953.
- 27. Barsoum, M.W. and El-Raghy, T., The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials: Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight, *Am. Sci.*, 2001, vol. 89, p. 334.
- Högberg, H., Hultman, L., Emmerlich, J., Joelsson, T., Eklund, P., Molina-Aldareguia, J.M., Palmquist, J.-P., Wilhelmsson, O., and Jansson, U., Growth and characterization of MAX-phase thin films, *Surf. Coat. Tech.*, 2005, vol. 193, p. 6.
- 29. Sun, Z.M., Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds, *Int. Mater. Rev.*, 2011, vol. 56, p. 143.

- An, J., Liu, C., Guo, R., Li, Y., and Xu, W., Ti₃SiC₂ Modified LiFePO₄/C Cathode Materials with Improved Electrochemical Performance, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. A2038.
- Pampuch, R., Lis, J., Stobierski, L., and Tymkiewicz, M., Solid combustion synthesis of Ti₃SiC₂, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1989, vol. 5, p. 283.
- 32. Cai, G., Guo, R., Liu, L., Yang, Y., Zhang, C., Wu, C., Guo, W., and Jiang, H., Enhanced low temperature electrochemical performances of LiFePO₄/C by surface modification with Ti₃SiC₂, *J. Power Sources*, 2015, vol. 288, p. 136.
- 33. Wu, C., Guo, R., Cai, G., Zhang, C., Yang, Y., Guo, W., Liu, Z., Wan, Y., and Jiang, H., Ti₃SiC₂ modified Li₃V₂(PO₄)₃/C cathode materials with simultaneous improvement of electronic and ionic conductivities for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2016, vol. 306, p. 779.
- 34. Sun, D., Wu, C., Guo, R., Liu, Z., Xie, D., Zheng, M., Wang, B., Peng, J., and Jiang, H., Enhanced low temperature electrochemical properties of Li₃V₂(PO₄)₃/C modified by a mixed conductive network of Ti₃SiC₂ and C, *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, p. 2791.
- Medvedeva, N.I., Enyashin, A.N., and Ivanovskii, A.L., Modeling of the electronic structure, chemical bonding, and properties of ternary silicon carbide Ti₃SiC₂, *J. Struct. Chem.*, 2011, vol. 52, p. 785.
- Xu, Y.-G., Ou, X.-D., and Rong, X.-M., Vacancy trapping behaviors of hydrogen in Ti₃SiC₂: A first-principles study, *Mater. Lett.*, 2014, vol. 116, p. 322.
- 37. Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg, H., and Hultman, L., The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing, *Thin Solid Films*, 2010, vol. 518, p. 1851.
- Kero, I., Tegman, R., and Antti, M.-L., Effect of the amounts of silicon on the in situ synthesis of Ti₃SiC₂ based composites made from TiC/Si powder mixtures, *Ceram. Int.*, 2010, vol. 36, p. 375.
- 39. Grigoryan, A.E., Rogachev, A.S., Sychev, A.E., and Levashov, E.A., SHS and formation of structure in composite materials in three-component Ti–Si–C, Ti–Si–N, and Ti–B–N systems, *Refract. Ind. Ceram.*, 1999, vol. 40, p. 484.
- 40. Goto, T. and Hirai, T., Chemically vapor deposited Ti₃SiC₂, *Mater. Res. Bull.*, 1987, vol. 22, p. 1195.
- Zhimei, S., Yi, Z., and Yanchun, Z., Synthesis of Ti₃SiC₂ powders by a solid-liquid reaction process, *Scripta Mater.*, 1999, vol. 41, p. 61.
- Sun, Z. and Zhou, Y., Fluctuation synthesis and characterization of Ti₃SiC₂ powders, *Mater. Res. Innov.*, 1999, vol. 2, p. 227.
- Arunajatesan, S. and Carim, A.H., Synthesis of Titanium Silicon Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, vol. 78, p. 667.
- 44. Kellerman, D.G., Gorshkov, V.S., Blinovskov, Ya.N., Grigorov, I.G., Perelyaev, V.A., and Shveikin, V.A., Synthesis and properties of the ternary phase Ti₃SiC₂, *Inorg. Mater.*, 1997, vol. 33, p. 271.
- 45. Yang, S., Sun, Z.M., and Hashimoto, H., Reaction in Ti₃SiC₂ powder synthesis from a Ti–Si–TiC powder mixture, *J. Alloy. Compd.*, 2004, vol. 368, p. 312.

- Goldin, B.A., Istomin, P.V., and Ryabkov, Yu.I., Reduction solid-state synthesis of titanium silicide carbide, Ti₃SiC₂, *Inorg. Mater.*, 1997, vol. 33, p. 577.
- 47. Istomin, P.V., Nadutkin, A.V., Ryabkov, Yu.I., and Goldin, B.A., Preparation of Ti₃SiC₂, *Inorg. Mater.*, 2006, vol. 42, p. 250.
- Zou, Y., Sun, Z.M., Tada, S., and Hashimoto, H., Effect of Al addition on low-temperature synthesis of Ti₃SiC₂ powder, *J. Alloy. Compd.*, 2008, vol. 461, p. 579.
- Liang, B., Han, X., Zou, Q., Zhao, Y., and Wang, M., TiC/Ti₃SiC₂ composite prepared by mechanical alloying, *Int. J. Refract. Met. H.*, 2009, vol. 27, p. 664.
- Cui, Y.R., Xu, Y.H., Xu, S.C., Li, X.M., and Yang, J., Synthesis of High Purity Ti₃SiC₂ Powder by Vacuum Sintering, *Mater. Sci. Forum.*, 2009, vols. 620–622, p. 331.
- 51. Аввакумов, Е.Г. *Механические методы активации химических процессов*. Новосибирск: Наука, 1989. 306 с. [Avvakumov, E.G., *Mechanical activation methods of chemical processes* (in Russian), Novosibirsk: Nauka, 1989. 306 р.]
- 52. Chen, Y., Zhang, D., Bian, X., Bie, X., Wang, C., Du, F., Jang, M., Chen, G., and Wei, Y., Characterizations of the electrode/electrolyte interfacial properties of carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material in LiPF₆ based electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 79, p. 95.
- 53. Zhang, S., Wu, Q., Deng, C., Liu, F.L., Zhang, M., Meng, F.L., and Gao, H., Synthesis and characterization of Ti–Mn and Ti–Fe codoped Li₃V₂(PO₄)₃ as cathode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2012, vol. 218, p. 56.
- 54. Yin, S.-C., Grondey, H., Strobel, P., Anne, M., and Nazar, L.F., Electrochemical Property: Structure Relationships in Monoclinic Li_{3-y}V₂(PO₄)₃, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 10402.
- 55. Zhang, L.-L., Liang, G., Peng, G., Zou, F., Huang, Y.-H., Croft, M.C., and Ignatov, A., Significantly Improved Electrochemical Performance in Li₃V₂(PO₄)₃/C Promoted by SiO₂ Coating for Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 12401.
- 56. Markevich, E., Sharabi, R., Gottlieb, H., Borgel, V., Fridman, K., Salitra, G., Aurbach, D., Semrau, G., Schmidt, M.A., Schall, N., and Bruenig, C., Reasons for capacity fading of LiCoPO₄ cathodes in LiPF₆ containing electrolyte solutions, *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 15, p. 22.
- 57. Markovsky, B., Rodkin, A., Cohen, Y.S., Palchik, O., Levi, E., Aurbach, D., Kim, H.-J., and Schmidt, M., The study of capacity fading processes of Li-ion batteries: major factors that play a role, *J. Power Sources*, 2003, vol. 119-121, p. 504.
- Ahrens, L.H., The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 1952, vol. 2, p. 155.
- 59. Svitan'ko, A., Scopets, V., Novikova, S., and Yaroslavtsev, A., The effect of composite formation with oxides on the ion conductivity of NASICON-Type LiTi₂(PO₄)₃ and olivine-type LiFePO₄, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 271, p. 42.
- Iltchev, N., Chen, Y., Okada, S., and Yamaki, J.-I., LiFePO₄ storage at room and elevated temperatures, *J. Power Sources*, 2003, vols. 119–121, p. 749.

УДК 541.136

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАТА ЛИТИЯ–ВАНАДИЯ¹

© 2021 г. А. Г. Картушин^{а,} *, И. А. Пуцылов^{а,} **, В. А. Жорин^b, С. Е. Смирнов^a, С. А. Фатеев^a

^аНациональный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия ^bИнститут химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия

*e-mail: san.kar117@mail.ru **e-mail: putsylov@yandex.ru Поступила в редакцию 08.09.2020 г. После доработки 16.12.2020 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

Исследовано влияние механоактивации на планетарной мельнице BM6 Pro на синтез и электрохимические свойства фосфата лития—ванадия. Установлено, что оптимальное соотношение скорость/время механоактивации составляет 500 об/мин и 40 мин. Начальная разрядная емкость электродов на основе синтезированного литий—ванадий фосфата составляет 136 мА ч г⁻¹ при токе нагрузки 0.2 С и 112 мА ч г⁻¹ при токе нагрузки 1.0 С. Электроды сохраняют хорошую электрохимическую обратимость и структурную устойчивость в данном диапазоне разрядных токов.

Ключевые слова: синтез, механоактивация, фосфат лития—ванадия, электрод, планетарная мельница, фазовый анализ

DOI: 10.31857/S0424857021070069

введение

В настояшее время увеличился спрос на пленочные литий-полимерные аккумуляторы, что связано как с тенденцией уменьшения портативных устройств, так и с возросшими требованиями со стороны потребителей энергии. На основе литий-полимерных аккумуляторов может быть создана комбинированная энергоустановка для энергетики и транспорта. Кроме того, эти устройства могут быть использованы в портативных компьютерах, аналоговых и цифровых коммуникационных системах, а так же в бытовой электронике. Разработка пленочных аккумуляторов значительно расширяет возможности современных миниатюрных устройств. таких как смарт-карты. имплантируемые медицинские приборы, микроэлектромеханические системы, блоки памяти, различные сенсоры, преобразователи и т.п. устройства [1-3]. Одной из главных проблем при создании литиевых аккумуляторов является разработка эффективного катодного материала. Структура катодных материалов на основе полианионов фосфатов, обладающих благоприятной термостойкостью, в последние годы привлекла большое внимание. В частности, фосфат литияванадия (Li₃V₂(PO₄)₃) считается одним из перспективных кандидатов на роль катодного материала для литий-полимерных аккумуляторов высокой мощности, благодаря своему высокому рабочему потенциалу (3.6-4.1 В) и теоретической удельной емкости, которая составляет 197 мА ч г⁻¹. Однако существенными недостатками фосфата лития-ванадия являются низкие значения электронной проводимости, приводящие к заметному электрохимических падению характеристик электродов при увеличении токов заряда-разряда, а также значительное падение их емкости при циклировании [4]. Поэтому большое внимание уделяется совершенствованию технологии получения фосфата лития-ванадия, и улучшение характеристик достигается, главным образом, за счет получения нанодисперсных порошков. Большой популярностью пользуются твердофазный, карботермический, золь-гель метод синтеза $Li_{3}V_{2}(PO_{4})_{3}$ и его композитов с углеродом, а также гидротермальный метод [5–15]. Установлено, что более дисперсные материалы обладают улучшенными электрохимическими характеристиками благодаря более полному использованию объема частиц, а также за счет увеличения активной зоны реакции и повышения скорости диффузии носителей заряда [3, 16]. Ранее было показано, что механическая активация прекурсора может быть успешно использована для синтеза высокодис-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11.—07.12.2020.

персных электродных материалов литиевых аккумуляторов [16-20]. Авторами [21] разработан оригинальный метод синтеза литий-ванадий фосфата, включающий в себя две стадии: 1-я – синтез ванадий-фосфата из смеси аммоний дигидрофосфата и оксида металла; 2-я – синтез фосфата лития-ванадия путем термического литирования полученного на 1-й стадии продукта, включающая в себя механическую активацию прекурсора в процессе пластического деформирования на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. Результаты электрохимического тестирования свидетельствуют о том, что электроды на основе полученного $Li_3V_2(PO_4)_3$ по удельной емкости и стабильности не уступают лучшим известным аналогам, в том числе при высоких разрядных токах. Однако, как известно, механическая активация на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена обладает низкой производительностью, существенно уступающей (на несколько порядков) механоактивации на планетарной мельнице. Целью настоящей работы было исследование влияния механоактивации с использованием планетарной мельницы на синтез и электрохимические свойства фосфата лития-ваналия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран фосфат лития-ванадия. Исходные смеси порошкообразных NH₄H₂PO₄ (аммоний дигидрофосфат) и V₂O₃ (оксид ванадия) квалификации "х. ч." готовили перемешиванием в фарфоровой ступке. На 1-й стадии синтеза смесь NH₄H₂PO₄ + 40% V₂O₃ термообрабатывали при температуре 750°С в течение 5.5 ч в вакуумной муфельной печи ПМ-1200АВ в аргоновой атмосфере. На 2-й стадии к полученному продукту (VPO₄) добавляли LiOH·H₂O квалификации "х. ч." в соотношении 3.5: 1 и подвергали механоактивации на планетарной мельнице BM6 Pro. Варьировались значения скорости и времени обработки в диапазоне 200-500 об/мин и 30-60 мин, соответственно. Механоактивация включала циклы продолжительностью 5 мин с реверсом. Полученные смеси (масса 10-12 г) проходили термообработку при температуре 750°С в течение 4 ч в вакуумной муфельной печи в аргоновой атмосфере.

Рентгеновские дифракционные измерения проведены на дифрактометре EMPYREAN (Cu K_{α} -излучение, при расчетах учитывали две длины волны — 1.5406 и 1.5444 Å с соотношением интенсивностей в дублете 2 : 1) в области углов 20 5°—100°. Использованы программы автоматической регистрации съемки. Для подтверждения найденного фазового состава проводили уточнение методом Ритвельда по программе MRIA [22].

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

В работе были изготовлены катоды, состоящие из 80 вес. % фосфата лития-ванадия, 10 вес. % поливенилденфторида в качестве связующего и 10 вес. % электропроводящей добавки. В качестве растворителя полимера использовали N-метилпирроидон, а в качестве электропроводящей добавки – технический углерод "Термокс" (производитель – Институт проблем переработки углеводородов СО PAH). Процесс смешения осуществляли с помощью ультразвукового зонда УЗ-1 (изготовитель ООО "Криамид") в течение 20 мин. При изготовлении катодов была применена методика намазывания, которая включала несколько операций. Поверхность алюминиевого токоотвола очишали спиртом и высушивали в сушильном шкафу SNOL58/350 при температуре 90°С в течение 10 мин. После взвешивания токоотводов на их поверхность наносили слой активной массы специальной кистью. Далее осуществляли удаление N-метилпирроидона в сушильном шкафу при температуре 90°С в течение 30 мин, по истечении которых полученный образец подпрессовывали на гидравлическом прессе PRD50 давлением 2.5 т/см² и взвешивали. На заключительной стадии сушку проводили в вакуумном шкафу UT-4630V при температуре 130°С в течение 8 ч. Полученный образец имел толщину около 40 мкм.

Изучение электрохимических характеристик электродов проводили в трех-электродной полипропиленовой ячейке при комнатной температуре. Процесс сборки экспериментальной ячейки проводили в боксе 6БП1-ОС в атмосфере осушенного аргона. Дно ячейки покрывали тонким слоем раствора жидкого апротонного электролита, затем укладывали на него катод, пропитывали его жидким электролитом, затем накладывали лист высокопористого сепаратора марки 7Б (изготовитель - ООО НПО "УФИМ") с геометрическими размерами 2 × 2 см и толщиной 100 мкм и снова осуществляли пропитку системы электролитом. Сверху на сепаратор накладывали литиевый отрицательный электрод. В качестве электролита использовали раствор 1 М LiPF6 в смеси этиленкарбонат, диметилкарбонат и этилметилкарбонат (1:1:1 по массе). Равномерность поджатия электродов обеспечивали посредством полипропиленового куба и пружины. Токосъем осуществляли с помощью стержней из нержавеющей стали, плотно прижатых к ушкам токоотводов электродов, рабочая поверхность которых составляла 1 см². Герметичность собранной ячейки обеспечивала резиновая прокладка и три шпильки. После сборки экспериментальную ячейку выдерживали не менее 12 ч для равномерного распределения электролита в порах положительного электрода и сепаратора. Электрохимическое тестирование проводили на многоканальном потенциостате-гальваностате Elins P-20X8 в авто-

Рис. 1. Дифрактограмма образца VPO₄ + LiOH после механоактивации и термообработки при 750° C в течение 4 ч.

матическом режиме по заранее записанной в его память программе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов синтеза следует, что после механоактивации и термообработки смеси VPO₄ + + LiOH·H₂O при 750°C в течение 4 ч (3 стадия) образуются многофазные образцы, содержащие $Li_{3}V_{2}(PO_{4})_{3}$ (параметр кубической ячейки a == 8.598 Å) и LiVP₂O₇ (параметр кубической ячейки a = 4.818 Å) (рис. 1). По итогам двухфазного уточнения методом Ритвельда для этих фаз получены их соотношения в зависимости от условий механоактивации. В табл. 1 приведены результаты выхода основного продукта синтеза $Li_3V_2(PO_4)_3$ в зависимости от скорости и времени механоактивации. Из представленных результатов следует: чем выше скорость, тем меньше продолжительность механоактивации требуется для достижения максимального выхода фосфата лития-ванадия. Установлено оптимальное соотношение

Таблица 1. Влияние скорости и времени механоактивации на содержание $Li_3V_2(PO_4)_3$ в образце

Скорость	30 мин	40 мин	50 мин	60 мин
200 об/мин	24%	28%	31%	35%
300 об/мин	41%	52%	63%	76%
400 об/мин	67%	82%	87%	88%
500 об/мин	80%	93%	91%	90%



Рис. 2. Разрядные характеристики электродов при токе 0.2 С: (*1*) 1-й цикл, (*2*) 100-й цикл.

скорость/время, которое в нашем случае составляет 500 об/мин и 40 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности механоактивации не приводит к увеличению выхода фосфата лития ванадия. Оценка размера области когерентного рассеяния (по формуле Дебая—Шеррера) для основной фазы дает значения порядка 90 нм. Таким образом достигнутые результаты синтеза соответствуют ранее полученным с механоактивацией на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена [21].

Для электрохимического тестирования были выбраны электроды, активная масса которых была получена на основе смеси $VPO_4 + LiOH$, подвергнутой механоактивации при 500 об/мин в течение 40 мин с последующей термообработкой при 750°С в течение 4 ч. На рис. 2 и 3 представлены их разрядные характеристики в диапазоне потенциалов 4.1-3.0 В. Форма разрядных характеристик электродов традиционна для фосфата лития- ванадия: имеются три плато при потенциалах 4.02, 3.61 и 3.48 В, которые можно отнести к внедрению ионов лития в $Li_xV_2(PO_4)_3$ от x = 1 до 1.5, 2.0 и 3.0 [4]. С ростом тока разрядная емкость методично уменьшается. Начальная разрядная емкость составляет 136 мА ч г⁻¹ при токе нагрузки 0.2 C и 112 мА ч г⁻¹ при токе нагрузки 1.0 C. Через 100 циклов они составляли, соответственно, 130 и 100 мА ч г⁻¹. Снижение емкости составило 0.06 и $0.12 \text{ мА ч } \Gamma^{-1}$ за цикл. Это означает, что электроды сохраняют хорошую электрохимическую обратимость и структурную устойчивость в данном диапазоне разрядных токов. Представленные результаты свидетельствуют о том, что электроды на основе синтезированного фосфата лития-ванадия

5500



Рис. 3. Разрядные характеристики электродов при токе 1 С: (1) 1-й цикл, (2) 100-й цикл.

по удельной емкости и стабильности не уступают известным аналогам, в том числе при высоких разрядных токах [4–14], и являются перспективными для использования в литиевых аккумуляторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан оригинальный метод синтеза фосфата лития—ванадия, включающий в себя три стадии: 1-я — синтез фосфата ванадия из смеси аммоний дигидрофосфата и оксида металла; 2-я — механическая активация смеси фосфата ванадия и гидрооксида лития водного на планетарной мельнице BM6 Pro; 3-я — термическое литирование промежуточного продукта. Экспериментально установлены оптимальные значения скорости и времени механоактивации, обеспечивающие максимальный выход фосфата лития ванадия. Как показали проведенные исследования, катоды на основе синтезированного материала обратимо циклируются при токах 0.2—1.0 С.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Ярославцев, А.Б., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 8. C. 826. [Yaroslavtsev, A.B., Kulova, T.L., and Skundin, A.M., Electrode nanomaterials for lithium-ion

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

batteries, Russ. Chem. Rev., 2015, vol. 84, no. 8, p. 826.]

- 2. Zhou, G. and Guo, S., Comparative study on hydrothermally synthesized LiMNxFE_{1 –x}PO₄ (x = 0-1) cathode at full-cell level, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 7, p.1188.
- 3. Смирнов, К.С., Жорин, В.А., Яштулов, Н.А. Влияние механоактивации на характеристики электродов на основе литий—железо фосфата. *Журн. прикл. химии.* 2013. Т. 86. №. 4. С. 647. [Smirnov, K.S., Zhorin, V.A., and Yashtulov, N.A., Effect of mechanical activation on characteristics of electrodes based on lithium—iron phosphate, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 86, no. 4, p. 602.]
- 4. Patoux, S., Wurm, C., Morcrette, M., Rousse, G., and Masquelier, C., Multicore–shell carbon-coated lithium manganese phosphate and lithium vanadium phosphate composite material with high capacity and cycling performance for lithium-ion battery, *J. Power Sources*, 2003, vols. 119–121, p. 278.
- Chang, C., Xiang, J., Shi, X., Han, X., Yuan, L., and Sun, J., Hydrothermal synthesis of carbon-coated lithium vanadium phosphate, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 54, p. 623.
- 6. Huang, H., Faulkner, T., Barker, J., and Saidi, M.Y., Synthesis of iron phosphate powders by chemical precipitation route for high-power lithium iron phosphate cathodes, *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, p 748.
- Fu, P., Zhao, Y., Dong, Y., An, X., and Shen, G., Synthesis of Li₃V(PO₄)₃ with high performance by optimized solid-state synthesis routine, *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, p. 651.
- Xun, S., Chong, J., Song, X., Liu, G., and Battaglia, V.S., Li₄P₂O₇ modified high performance Li₃V(PO₄)₃ cathode material, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 15775.
- Peng, Y., Tan, R., Ma, J., Li, Q., Wang, T., and Duan, X., Electrospun Li₃V(PO₄)₃ nanocubes/carbon nanofibers as free-standing cathodes for high-performance lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 14681.
- 10. Liu, Q., Ren, L., and Zhang, L., Study on $Li_3V(PO_4)_3/C$ cathode materials prepared using pitch as a new carbon source by different approaches, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 187, p. 264.
- Ding, X.-K., Zhang, L.-L., Yang, X.-L., Fang, H., Zhou, Y.-X., Wang, J.-Q., and Ma, D., Anthracite-derived dual-phase carbon-coated Li₃V(PO₄)₃ as highperformance cathode material for lithium ion batteries, *ACS, Appl. Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9 (49), p. 42788.
- Liu, H., Gao, P., Fang, J., and Yang, G., Kinetics of conventional carbon-coated Li₃V(PO₄)₃ and nanocomposite Li₃V(PO₄)₃ /graphene as cathode materials for lithium ion batteries, *Chem. Commun.*, 2011, vol. 47, p. 9110.
- Zhang, L.-L., Liang, G., Peng, G., Zou, F., Huang, Y.-H., Croft, M.C., and Ignatov, A., Novel synthesis of low carbon-coated Li₃V(PO₄)₃ cathod material for lithiumion batteries, *J. Phys. Chem. C.*, 2012, vol. 116, p. 12401.
- Zhai, J., Zhao, M., Wang, D., and Qiao, Y., Effect of MgO nanolayer coated on Li₃V(PO₄)₃/C cathode ma-

terial for lithium-ion battery, J. Alloys Compds., 2010, vol. 502, p. 401.

- Zhai, J., Zhao, M., and Wang, Y.-Z., Effect of Al₂O₃coating on the electrochemical performances of Li₃V(PO₄)₃/C cathode material, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18 (10), p.2857.
- 16. Косова, Н.В., Девяткина, Е.Т. Синтез наноразмерных материалов для литий-ионных аккумуляторов с применением механической активации. Исследование их структуры и свойств. Электрохимия. 2012. Т.48. С. 351. [Kosova, N.V. and Devyatkina, Е.T., Synthesis of nanosized materials for lithium-ion batteries by mechanical activation. studies of their structure and properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 320.]
- 17. Косова, Н.В., Девяткина, Е.Т. Использование механической активации для синтеза новых наноструктурированных композиционных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов. Докл. *АН*. 2014. Т. 458. № 6.С.676. [Kosova, N.V. and Devyatkina, E.T., Synthesis of novel nanostructured composite cathode materialsfor lithium-ion batteries using mechanical activation, *Doklady Chem.*, 2014, vol. 458, no. 6, p. 668.]
- Воробьев, И.С., Смирнов, С.С., Смирнов, С.Е., Жорин, В.А. Синтез и электрохимические свойства двойного фосфата лития-титана. *Журн. прикл. химии.* 2014. Т. 87. № 6. С. 742. [Vorob'ev, I.S., Smirnov, S. S., Smirnov, S.E., and Zhorin, V.A., Syn-

thesis and electrochemical properties of double lithium-titanium phosphate, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, no. 6, p. 734.]

- 19. Воробьев, И.С., Жорин, В.А., Смирнов, К.С., Смирнов, С.Е. Синтез и электрохимические свойства композиционных катодных материалов. *Журн. прикл. химии.* 2015. Т. 88. № 3. С. 387. [Vorob'ev, I.S., Zhorin, V.A., Smirnov, K.S., and Smirnov, S.E., Synthesis and electrochemical properties of composite cathode materials. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, no. 3, p. 394.]
- 20. Смирнов, С.Е., Жорин, В.А., Киселев, М.Р., Смирнов, С.С., Яштулов, Н.А. Синтез и электрохимические свойства титаната лития. *Перспективные материалы.* 2018. № 3. С.5. [Smirnov, S.E., Zhorin, V.A., Kiselev, M.R., Smirnov, S.S., and Yashtulov, N.A., Synthesis and electrochemical properties of lithium titanate, *Inorganic Materials: Appl. Res.*, 2018, vol. 9, no. 5, p. 803.]
- Smirnov, S.E., Putsylov, I.A., Fateev, S.A., Zhorin, V.A., and Kartushin, A.G., Synthesis of promising cathode material for lithium polymer batteries E₃S Web of Conferences. 2019, vol. 103, no. 02008. https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910302008
- 22. Zlokazov, V.B. and Chernyshev, V.V., MRIA a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra, *J. Appl. Cryst.*, 1992, vol. 25, p. 447.

УДК 544.636/.638

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПАРАМЕТРЫ АККУМУЛЯТОРА СИСТЕМЫ ПОЛИИМИД–ЛИТИЙ¹

© 2021 г. Г. Р. Баймуратова^{*a*, *}, А. В. Мумятов^{*a*}, Р. Р. Капаев^{*a*, *b*}, П. А. Трошин^{*a*}, О. В. Ярмоленко^{*a*, **}

^аИнститут проблем химической физики РАН просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия ^bСколковский институт науки и технологии, Сколковский инновационный центр Сколково, здание 3, Москва, 143026 Россия *e-mail: guzalia.rb@yandex.ru ** e-mail: oyarm@icp.ac.ru Поступила в редакцию 03.05.2020 г. После доработки 11.09.2020 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

Изучено влияние состава жидкого апротонного электролита на работу Li-аккумулятора с полиимидным (PI) катодом. В качестве электролитных систем использовали: 1 M LiN(CF₃SO₂)₂ (LiTFSI) в смеси диоксолан/диметоксиэтан (2 : 1) и 1 M LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (1 : 1). Ячейки Li//PI были исследованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), электрохимической импедансной спектроскопии с лестничной разверткой потенциала и гальваностатическим циклированием. Методом электрохимического импеданса в ячейках Li//Li показано, что сопротивление твердоэлектролитного слоя на границе с литиевым электродом в LiPF₆-электролите на порядок больше, чем для границы с LiTFSI-электролитом. Метод сканирующей электронной микроскопии (CЭМ) подтверждает образование этого слоя и на PI-катоде. Методом ЦВА показано, что состав электролита сильно влияет на обратимость окислительно-восстановительных процессов. При циклировании прототипов Li//PI-аккумуляторов лучшие показатели по стабильности разрядной емкости у прототипа с LiTFSI-электролитом, что говорит о перспективности данного состава для Li-полиимидной системы.

Ключевые слова: апротонные электролиты, полиимидный катод, литиевый аккумулятор, электрохимический импеданс, циклическая вольтамперометрия, циклирование

DOI: 10.31857/S0424857021070033

введение

Интерес к разработке новых органических электроактивных материалов за последнее время сильно возрос благодаря их экологичности, доступности, высокой удельной емкости и гибкости [1-3]. Полиимиды с функциональными карбонильными группами, способными обратимо присоединять ионы лития, являются перспективным классом органических электроактивных соединений вследствие сочетания высокой емкости, стабильности при циклическом заряде/разряде и достаточно высокого потенциала разряда [4]. Полиимиды получили широкое распространение как технический пластик с хорошими механическими свойствами и с высокой термостабильностью.

Их синтезируют по реакции поликонденсации диангидридов с диаминами. Полиимиды подвергаются двум обратимым окислительно-восстановительным (редокс) процессам с участием двух одноэлектронных этапов восстановления с образованием анион-радикала и дианиона, соответственно. Первое восстановление полностью обратимо, тогда как второе может приводить к сильной трансформации структуры. Поэтому в процессах хранения заряда желательно использовать только первую окислительно-восстановительную стадию. В качестве активных материалов органических аккумуляторов изучено несколько различных полиимидов, полученных методом поликонденсации из диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и соответствующих диаминов [4-10]. Среди них можно выделить полиимид PI [9–15] с "устойчивой" по отношению к редокс-превращениям структурой ввиду при-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11.—07.12.2020.

сутствия этиленового $-C_2H_4$ -мостика между диимидными звеньями, в то время как у структуры нафталиндиимида со связью N–N в ходе литирования происходит восстановительная фрагментация основной полимерной цепи [16] с дальнейшим растворением низкомолекулярных фрагментов.



Структура полиимида PI.

Ранее было показано [17], что, несмотря на то, что данный полиимид обладает более "устойчивой" структурой, во время циклирования ячейки Li//PI в электролите состава 1 M LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (1 : 1) происходит сильное падение разрядной емкости — на 40% за 100 циклов. Введение LiPF₆-электролита в матрицу на основе сополимера поливинилиденфторида с гексафторпропиленом улучшило стабильность емкости [18], но возникли диффузионные ограничения величины тока заряда—разряда. В работе [4] показаны хорошие результаты по стабильности емкости во время циклирования ячейки Li//PI в электролите состава 1 M LiN(CF₃SO₂)₂ в смеси диоксолан/диметоксиэтан (2 : 1), но большинство работ по исследованию органических катодов проводятся в LiPF₆-электролитах с карбонатными растворителями. Поэтому возникла необходимость сравнительного изучения влияния этих двух составов на работу Li//PI-ячеек. Исследование проводили методами ЦВА, СЭМ, электрохимической импедансной спектроскопии и гальваностатического циклирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Компоненты электродов и электролитов

В качестве анодов использовали прокатанную литиевую фольгу производства ОАО "Литий-элемент" (Саратов). Все работы с литием проводили в аргоновом боксе MBraun (Германия).

Компоненты катода: полиимид PI, сажа марки Timcal Super C65 (MTI Corporation); полимерное связующее поливинилидендифторид (ПВДФ) марки HSV 900 (KynarFlex).

Полиимид PI был синтезирован по методике (схема 1), подробно описанной в работе [18].



Схема 1. Синтез полиимида PI.

Составы жидких электролитов: 1) 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (ЭК/ДМК) (1:1); 2) 1 М LiTFSI в смеси диоксолан/диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЭ) (2:1).

Методика приготовления PI-катода

Состав катода PI: сажа: ПВДФ = 45: 45: 10 мас. %. В бюксе готовили раствор ПВДФ в N-метилпирролидоне (**NMP**), из расчета 1.5 мл растворителя на 0.2 г катодного материала, перемешивая смесь 24 ч при 50°С на магнитной мешалке до полного растворения полимера. Затем катодную массу наносили на алюминиевую подложку (d = 20 мкм) с помощью прибора Doctor Blade и сушили при нагревании 150°С в течение 4 ч для удаления растворителя (определяется визуально). Затем катоды прессовали на вальцах. Прессованные катоды сушили в сушильном шкафу в течение 10 ч при температуре 120°С для полного удаления остатков растворителя NMP. Загрузка полиимида составила около 0.15 мг/см².

Оборудование

Сборку прототипов Li//PI-аккумуляторов и Li//Li-ячеек дискового типа CR2032 проводили в аргоновом перчаточном боксе MBraun (Германия).

Катод сушили в сушильном шкафу марки ТЕРМИКС СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И5М (Россия).

Для измерения методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках Li//Li использовали импедансметр Z-2000 фирмы Electrochemical Instruments — Elins (Россия) (интервал частот 1 Гц—2 МГц) с амплитудой сигнала 10 мВ. Результаты измерений обрабатывали по программе ZView2.

Изучение прототипов Li//PI-аккумуляторов методом электрохимического импеданса с лест-

ничной разверткой потенциала (staircase potentio electrochemical impedance spectroscopy, SPEIS) проводили на станции BioLogic VMP3 в диапазоне частот 500 кГц-10 мГц с амплитудой сигнала 10 мВ. Первый цикл измерений импеданса прототипа аккумулятора (процесс литирования) проводили от значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) 2.3 до 1.5 В с шагом 38 мВ. После первого цикла измерений каждый прототип аккумулятора выдерживали в течение 2 ч, НРЦ при этом непрерывно увеличивалось с 1.5 до 1.75 В. Второй цикл измерений (процесс делитирования) проводили от НРЦ = 1.75 до 3.5 В с шагом 35 мВ. Перед измерением каждого спектра импеданса прототипы аккумуляторов выдерживали в течение 15 мин. Спектры записывались с коррекцией дрейфа.

Циклические вольтамперограммы снимали на потенциостате Potentiostat P-2X (Elins, Россия) при скорости развертки 0.1–1.0 мВ/с.

Тестирование прототипов литий-органических аккумуляторов проводили на приборе "Batteries Testing System" марки **BTS 5V10mA (**с ограничением по потенциалу 5 В и по току – 10 мА) фирмы Shenzhen Neware electronic Co., LTD (Китай) в гальваностатическом режиме при различных значениях тока. Ток заряда/разряда рассчитывали из теоретического значения удельной емкости с учетом массы полиимида на электроде $(m_{\text{акт}})$:

$$C/n = (C_{\rm teop} m_{\rm akt})/n,$$

где n – количество ионов Li⁺, участвующих в редокс-процессе. $C_{\text{теор}} = 183 \text{ мА ч/г}$ – теоретическая емкость 2-электронного перехода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы было проведено исследование прототипов Li//PI-аккумуляторов методом ЦВА.

Каждое мономерное звено в полиимиде может теоретически подвергаться 4-электронному восстановлению, принимая 4 иона лития. При этом теоретическая удельная емкость увеличивается в 2 раза до ~366 мА ч/г, по сравнению с 2-электронным процессом. Но на практике в основном реализуется только 2-электронный окислительновосстановительный процесс (схема 2), что было показано экспериментально и теоретически с помощью квантово-химических расчетов [17–21].



Схема 2. Электрохимическое восстановление и окисление полиимида РІ.

На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики полиимидного катода в двух составах жидкого электролита: а) 1 М LiPF₆ в ЭК/ДМК (1:1) и б) 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1) в диапазоне потенциалов 1.5–3.5 В отн. Li⁺/Li. Li//PIячейки были протестированы при разных скоростях развертки потенциала, но наилучшее разрешение пиков для полиимидного катода наблюдалось при скорости 0.1 мВ/с для ячейки с LiPF₆-электролитом и 1.0 мВ/с для LiTFSI-электролита.

Из рис. 1 видно, что для ЦВА полимидного катода в LiPF₆-электролите характерно смещение второго и последующего цикла, что вероятно относится к структурной перестройке активного катодного материала [18], в то время как для LiTFSI-электролита этого не наблюдается. Кроме этого, расстояние между анодными и катодными пиками 2-электронных редокс-процессов для PI (схема 2) в LiTFSI-электролите составляет 0.23 и 0.30 В, в то время как для LiPF₆-электролита 0.70 и 0.54 В, что свидетельствует о том, что в LiTFSI-электролите обратимость редокс-процессов выше, которая проявляется даже при более

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

высокой (на порядок) скорости развертки потенциала.

Кроме того, в LiPF₆-электролите 2-электронный процесс литирования полиимида (рис. 1а) имеет 2 разрешенных пика, пики делитирования сливаются в один. В LiTFSI-электролите (рис. 1б) наблюдается обратная картина – облегчен процесс делитирования.

На рис. 2 представлены кривые заряда–разряда PI-катода с LiPF₆-электролитом (а) и с LiTFSIэлектролитом (б) в диапазоне 1.5–3.5 В при значении тока заряда–разряда C/5.

Из рис. 2 видно, что кривые заряда—разряда РІ-катода в разных электролитах немного отличаются друг от друга.

Следующим этапом исследования было изучение сопротивления на межфазной границе литий/электролит в симметричных ячейках с двумя литиевыми электродами. Электрохимический импеданс ячеек был измерен через сутки после сборки. Результаты представлены на рис. 3.



Рис. 1. ЦВА полиимидного катода в электролитах: а) 1 М LiPF₆ в ЭК/ДМК (1:1); б) 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1) в диапазоне 1.5–3.5 В отн. Li⁺/Li при скорости сканирования 0.1 и 1 мВ/с соответственно. Первый цикл (рис. 1а) обозначен пунктирной линией.



Рис. 2. Кривые заряда–разряда полиимидного катода в электролитах: а) 1 М LiPF₆ в ЭК/ДМК; б) 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ в диапазоне 1.5–3.5 В при значении тока заряда–разряда С/5. Первый цикл обозначен пунктирной линией.



Рис. 3. Годографы импеданса ячейки Li//Li, где (*1*) – электролит 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1 : 1); (*2*) – 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1).

Из рис. 3 видно, что в LiPF₆-электролите сопротивление поверхностного слоя составляет 880 Ом, а в LiTFSI-электролите всего 230 Ом, что в 4 раза меньше. Это свидетельствует о том, что на поверхности лития в 1 М LiPF₆ в ЭК/ДМК (1:1) образуется твердоэлектролитный слой (solid electrolyte interphase, **SEI**) с большим сопротивлением, чем в 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1).

Было проведено изучение зависимости удельной емкости прототипов Li//PI-аккумуляторов с разными электролитами от значения тока заряда/разряда (C/5, C/2, 1 C, C/5) (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что емкость при всех скоростях выше с LiTFSI-электролитом (среднее значение емкости при C/5, C/2 и 1 C – 125, 90 и 67 мА ч/г, соответственно). Кроме того, возврат к первоначальному значению тока C/5 показал, что прототип аккумулятора с LiPF₆-электролитом полностью деградировал и не восстанавливается, а



Рис. 4. Зависимость удельной емкости от значения тока заряда–разряда прототипа аккумулятора с электролитами: (I) – 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1 : 1); (2) – 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1).

наоборот, происходит дальнейшее падение емкости до 42 мА ч/г. В LiTFSI-электролите при возвращении к значению тока C/5 емкость увеличивается до 90 мА ч/г.

Прототипы аккумуляторов после предварительных испытаний на заряд—разряд были исследованы методом электрохимического импеданса с лестничной разверткой потенциала. На рис. 5 приведены годографы SPEIS при литировании и делитировании прототипа с LiTFSI-электролитом после 200 циклов заряда—разряда и прототипа с LiPF₆-электролитом после 26 циклов заряда разряда.

Из рис. 5 видно, что годографы SPEIS прототипов аккумуляторов с разными составами электролитов сильно отличаются друг от друга. Из рис. 5а, 5б видно, что на границе электрод/электролит (вероятнее всего, с металлическим лити-



Рис. 5. Годографы SPEIS для прототипов Li//PI-аккумуляторов с 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1 : 1) (a, б); с 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЕ (2 : 1) (в, г), где (a, в) – процесс литирования; (б, г) – процесс делитирования.



Рис. 6. СЭМ микрофотографии катодного материала (сканирующий автоэмиссионный электронный микроскоп ZEISS LEO SUPRA 25), где (a, 6) – исходный катод; (в, г) – после циклирования в 1 М LiPF₆ в ЭК/ДМК (1 : 1); (д, е) – после циклирования в 1 М LiFFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1). Масштаб 100 и 20 нм.

ем, см. рис. 3) сформировался SEI с большим сопротивлением ~1100 Ом, в то время как для границы с LiTFSI-электролитом (рис. 5в, 5г) SEI имеет сопротивление на порядок меньше (~100 Ом). Изменения годографов импеданса в низкочастотной области имеют аналогичный характер зависимости от внедренного лития в катод, но в случае LiTFSI-электролита (рис. 5в, 5г) эта зависимость выражена сильнее (см. масштаб по оси ReZ). Механизм этого процесса можно объяснить следующим образом. Литирование катодного материала — это вынужденный (затратный по энергии) процесс, и профиль годографа в низкочастотной области, относящийся к электродному процессу, изменяется плавно (рис. 5а, 5в). При делитировании (выгодный процесс) граница стано-



Рис. 7. Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности прототипов Li//PI-аккумуляторов от номера цикла для 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (а) и с 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (б) при значении тока заряда—разряда C/5. Диапазон напряжений 1.5–3.5 В отн. Li⁺/Li.

вится все более проводящей, и в области потенциалов 2.8—2.2 В прототип аккумулятора выходит на плато разряда (см. рис. 2) без диффузионных ограничений, это характеризуется исчезновением импеданса Варбурга. При дальнейшем делитировании катода (3.5 В) его материал постепенно становится "непроводящим" и снова возникают диффузионные ограничения (рис. 56, 5г).

Было проведено исследование поверхности полиимидных катодов до и после циклирования методом СЭМ (рис. 6). Катоды после вскрытия дисковых элементов промывали этиловым спиртом и тщательно сушили.

Из рис. 6 видно, что катод во время циклирования в 1 М LiPF₆ в ЭК/ДМК (1 : 1) также покрывается толстым слоем SEI, в отличие от электролита 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1), где этот слой визуально меньше.

Были проведены ресурсные испытания прототипов Li//PI-аккумуляторов с разными электролитами в течение 120 циклов заряда—разряда. На рис. 7 приведены зависимости разрядной емкости и кулоновской эффективности прототипов аккумуляторов от номера цикла для обоих электролитов.

Из рис. 7 видно, что в течение 120 циклов заряда—разряда прототипов аккумуляторов в LiPF_6 электролите происходит падение емкости с 118 мА ч/г почти на 45%, в то время как емкость ячейки с LiTFSI-электролитом стабильна и равна 110 мА ч/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние состава электролита на работу прототипа Li-аккумулятора с полиимидным катодом. Особый интерес представляет

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

электролит 1 M LiTFSI в смеси диоксолан/диметоксиэтан (2:1), который предлагается для системы Li//PI взамен 1 M LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (1:1).

Показано, что в LiPF₆-электролите как на поверхности литиевого анода, так и на поверхности полиимидного катода образуется непроводящий, объемный слой SEI, что сильно ухудшает стабильность емкости при циклировании, в то время как для прототипа аккумулятора с LiTFSI-электролитом данных процессов не происходит.

Таким образом, показано, что состав 1 М LiTFSI в смеси диоксолан–диметоксиэтан (2:1) является перспективным электролитом для Li//PI-аккумуляторов, который способствует образованию тонких и проводящих слоев SEI на границе с обоими электродами, что стабилизирует процессы заряда-разряда. Эти данные подтверждаются и в других работах [4, 22] по исследованию органических катодов разного состава с LiTFSI-электролитами как в смеси растворителей диоксолан-диметоксиэтан [4], так и в смеси этиленкарбонат-диэтилкарбонат [22]. Данный эффект в первую очередь связан с преимуществами соли LiTFSI с точки зрения безопасности, ионной проводимости и термостабильности по сравнению с обычно используемой солью LiPF₆ [23], а также участия анионов TFSI- в образовании более качественного и стабильного межфазного твердого электролита – SEI [24, 25].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят с. н. с., к. ф.-м. н. Дремову Надежду Николаевну (АЦКП ИПХФ РАН) за исследование поверхности катодов методом СЭМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания № АААА-А19-119071190044-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Friebe, C., Lex-Balducci, A., and Schubert, U.S., Sustainable Energy Storage: Recent Trends and Developments toward Fully Organic Batteries, *Chem. Sus. Chem.*, 2019, vol. 12, p. 4093.
- 2. Oubaha, H., Gohy, J.-F., and Melinte, S., Carbonyl-Based π -Conjugated Materials: From Synthesis to Applications in Lithium-Ion Batteries, *Chem. Plus. Chem.*, 2019, vol. 84, p. 1179.
- Haupler, B., Wild, A., and Schubert, U.S., Carbonyls: Powerful Organic Materials for Secondary Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, p. 1402034.
- Song, Z., Zhan, H., and Zhou, Y., Polyimides: Promising Energy-Storage Materials, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, vol. 49, p. 8444.
- Luo, J., Zhu, Y.N., Yan, C., Long, X.-Y., Lu, S., Liu, S.-P., and Ge, M.-Q., Preparation of Organic Polymer Cathode Materials for Amide Lithium-ion Battery Anode and Their Electrochemical Performance, *Acta Polym. Sin.*, 2017, vol. 4, p. 633.
- 6. Reiner, B.R., Foxman, B.M., and Wade, C.R., Electrochemical and structural investigation of the interactions between naphthalene diimides and metal cations, *Dalton T.*, 2017, vol. 46, iss. 29, p. 9472.
- 7. Schon, T.B., Tilley, A.J., Kynaston, E.L., and Seferos, D.S., Three-Dimensional Arylene Diimide Frameworks for Highly Stable Lithium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, no. 18, p. 15631.
- Sharma, P., Damien, D., Nagarajan, K., Shaijumon, M.M., and Hariharan, M., Perylene-polyimidebased organic electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, p. 3192.
- Chen, C., Zhao, X., Li, H.-B., Gan, F., Zhang, J., Dong, J., and Zhang, Q., Naphthalene-based Polyimide Derivatives as Organic Electrode Materials for Lithium-ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 229, p. 387.
- Chen, L., Li, W., Wang, Y., Wang, C., and Xia, Y., Polyimide as anode electrode material for rechargeable sodium batteries, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 25369.
- Dong, X., Yu, H., Ma, Y., Bao, J., Truhlar, D.G., Wang, Y., and Xia, Y., All-Organic Rechargeable Battery with Reversibility Supported by "Water-in-Salt" Electrolyte, *Chem. Eur. J.*, 2017, vol. 23, p. 2560.
- Song, Z., Xu, T., Gordin, M.L., Jiang, Y.B., Bae, I.T., Xiao, Q., Zhan, H., Liu, J., and Wang, D., Polymergraphene nanocomposites as ultrafast-charge and -discharge cathodes for rechargeable lithium batteries, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 2205.
- 13. Chen, L., Bao, J.L., Dong, X., Truhlar, D.G., Wang, Y., Wang, C., and Xia, Y., Aqueous Mg-Ion Battery Based

on Polyimide Anode and Prussian Blue Cathode, ACS Energy Lett., 2017, vol. 2, p. 1115.

- Gheytani, S., Liang, Y., Wu, F., Jing, Y., Dong, H., Rao, K.K., Chi, X., Fang, F., and Yao, Y., An Aqueous Ca-Ion Battery, *Adv. Sci.*, 2017, vol. 4, p. 1700465.
- Huang, Y., Li, K., Liu, J., Zhong, X., Duan, X., Shakir, I., and Xu, Y., Three-dimensional graphene/polyimide composite-derived flexible high-performance organic cathode for rechargeable lithium and sodium batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 2710.
- Shestakov, A.F., Yarmolenko, O.V., Ignatova, A.A., Mumyatov, A.V., Stevenson, K.J., and Troshin, P.A., Structural origins of the capacity fading in the lithium– polyimide battery, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 6532.
- Shestakov, A.F., Romanuyk, O.E., Mumyatov, A.V., Luchkin, S.Yu., Slesarenko, A.A., Yarmolenko, O.V., Stevenson, K.J., and Troshin, P.A., Theoretical and experimental evidence for irreversible lithiation of conformationally flexible polyimide: impact on the battery performance, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 836, p. 143.
- Ярмоленко, О.В., Романюк, О.Е., Слесаренко, А.А., Баймуратова, Г.Р., Шувалова, Н.И., Мумятов, А.В., Трошин, П.А., Шестаков, А.Ф. Особенности работы Li-полиимидного аккумулятора с различными типами электролитов. Электрохимия. 2019. Т. 55. С. 394. [Yarmolenko, O.V., Romanyuk, O.E., Slesarenko, A.A., Baymuratova, G.R., Shuvalova, N.I., Mumyatov, A.V., Troshin, P.A., and Shestakov, A.F., Performance of a Li–Polyimide Battery with Electrolytes of Various Types, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 254.]
- Liang, Y., Zhang, P., and Chen, J., Function-oriented design of conjugated carbonyl compound electrodes for high energy lithium batteries, *Chem. Sci.*, 2013, vol. 4, p. 1330.
- 20. Lv, M., Zhang, F., Wu, Y., Chen, M., Yao, C., Nan, J., Shu, D., Zeng, R., Zeng, H., and Chou, S.-L., Heteroaromatic organic compound with conjugated multicarbonyl as cathode material for rechargeable lithium batteries, *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, p. 23515.
- Hernández, G., Casado, N., Coste, R., Shanmukaraj, D., Rubatat, L., Armand, M., and Mecerreyes, D., Redoxactive polyimide–polyether block copolymers as electrode materials for lithium batteries, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 17096.
- 22. Xu, Z., Ye, H., Li, H., Xu, Y., Wang, C., Yin, J., and Zhu, H., Enhanced Lithium-Ion Storage Performance of Tannic Acid in LiTFSI Electrolyte, *ACS Omega*, 2017, vol. 2, p. 1273.
- 23. 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, *ChemSus-Chem*, 2014, vol.7, p. 2939.
- Lewandowski, A. and Świderska-Mocek, A., Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources*, 2009, vol.194, p.601.
- Lahiri, A., Borisenko, N., Borodin, A., Olschewski, M., and Endres, F., Characterisation of the solid electrolyte interface during lithiation/delithiation of germanium in an ionic liquid, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, p. 5630.

УДК 544.6.018

ВЛИЯНИЕ 15-КРАУН-5 И БЕНЗО-15-КРАУН-5 НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В LiPF₆- И LiN(CF₃SO₂)₂-ЭЛЕКТРОЛИТАХ¹

© 2021 г. А. А. Слесаренко^{*a*, *}, Г. З. Тулибаева^{*a*}, Г. Р. Баймуратова^{*a*}, А. В. Юдина^{*a*}, А. Ф. Шестаков^{*a*, *b*}, О. В. Ярмоленко^{*a*, **}

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия ^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия *e-mail: ansles@yandex.ru **e-mail: oyarm@mail.ru Поступила в редакцию 10.05.2020 г. После доработки 09.09.2020 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

Проведено исследование обратимости электродных реакций в Li//LiFePO₄-ячейках с двумя составами жидких электролитов, модифицированных 15-краун-5 и бензо-15-краун-5. Циклирование Li//LiFePO₄-аккумуляторов показало, что краун-эфиры повышают стабильность разрядной емкости и кулоновской эффективности как в электролите состава 1 M LiPF₆ в этиленкарбонате/диметилкарбонате (1:1), так и в 1 M LiN(CF₃SO₂)₂ в диоксолане/диметоксиэтане (2:1), различающиеся по способности образовывать твердоэлектролитные слои на поверхности электродов. Методом квантово-химического моделирования изучены энергии транспорта катиона Li⁺ через слой исследованных краун-эфиров. Выводы из квантово-химических расчетов находятся в согласии с результатами электрохимического эксперимента.

Ключевые слова: органический электролит, катион лития, краун-эфир, литий, феррофосфат лития, обратимость электродной реакции, электрохимический импеданс, заряд-разрядные характеристики, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0424857021070124

ВВЕДЕНИЕ

Проблема пассивации поверхности электродов во время работы аккумуляторов является актуальной при создании новых химических источников тока. Для устранения побочных реакций на электродах (как на аноде, так и на катоде) необходимо создать защитный слой, который пропускал бы только катионы Li⁺ и был бы непроницаем для молекул органического растворителя и анионов. Хорошо известно, что в первом цикле заряда литий-ионного аккумулятора большое количество энергии тратится на формирование твердо-электролитного слоя (SEI – solid electrolyte interphase) [1, 2]. Его образование может сопровождаться выделением газообразных продуктов, которые необходимо отводить из корпуса аккумулятора, что усложняет технологию его производства. Решением проблемы образования SEI занимаются в лабораториях многих ведущих стран мира. Подходы могут быть разные. Это и введение полимеризующих добавок (например, виниленкарбоната) [3-5] и добавка бисоксолата лития, способная образовывать пористый слой [6-8], и многие другие [9–11]. Но все эти подходы сводятся к образованию на поверхности или катода, или анода SEI, состоящего из многих компонентов, которые не обеспечивают высокой эффективности переноса по ионам Li⁺. Причем те добавки, которые улучшают работоспособность поверхности анода, ухудшают протекание катодных реакций [12], и наоборот. Это связано с определенным окислительно-восстановительным потенциалом молекул этих добавок. И если изначально считалось, что только поверхность анода подвержена пассивашии, то дальнейшие исследования показали. что на поверхности катода также образуется SEI, но уже другого состава [12, 13]. Таким образом, необходим поиск универсальной добавки, защищающей поверхность как катода, так и анода от контакта с молекулами органического растворителя и анионов, работающей по абсолютно иному механизму, чем узконаправленные редокс-до-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 30.11.—07.12.2020.

бавки. В работе [14] было проведено изучение электрохимических аккумуляторов Li//LiFePO₄ с 1 M LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (1:1) с добавкой 3-пентадецил-2,4-диоксо-16-краун-5 (5 мас. %), где показано положительное влияние данного краун-эфира на стабильность разрядной емкости и кулоновской эффективности (\rightarrow 100%) при заряд-разрядном циклировании.

438

Целью данной работы явилось изучение влияния 15-краун-5 и бензо-15-краун-5 на эффективность циклирования модельных Li//LiFePO₄-аккумуляторов с электролитами двух составов: 1 M LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (1:1) и 1 M LiN(CF₃SO₂)₂ в смеси диоксолан/диметоксиэтан (2:1), которые отличаются по стабильности соли и, соответственно, по способности образовывать слой SEI [15, 16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Компоненты электродов и электролитов

В качестве анодов использовали прокатанную литиевую фольгу производства ОАО "Литий-эле-мент" (Саратов).

Компоненты катода: LiFePO₄ (MTI Corporation), сажа марки Timcal Super C65 (MTI Corporation); полимерное связующее поливинилидендифторид (ПВДФ) марки HSV 900 (KynarFlex). Состав катода (мас. %): LiFePO₄/сажа/ПВДФ = = 75/20/5.

Составы жидких электролитов:

1. 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (ЭК/ДМК) (1 : 1).

2. 1 М LiPF₆ в ЭК/ДМК (1:1) + 5 мас. % краунэфира.

3. 1 M LiN(CF₃SO₂)₂ (LiTFSI) в смеси диоксолан/диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЭ) (2 : 1).

4. 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) + 2 мас. % краун-эфира.

Краун-эфиры: 15-краун-5 (98%, Sigma-Aldrich), бензо-15-краун-5 (98%, Sigma-Aldrich).

Приготовление катода и сборка ячеек

В бюксе готовили раствор ПВДФ в N-метилпирролидоне (NMP), из расчета 1.5 мл растворителя на 0.2 г катодного материала, перемешивая смесь при 50°С на магнитной мешалке до полного растворения полимера. В бюкс с полученным раствором ПВДФ в NMP засыпали смесь порошка LiFePO₄ и сажи, предварительно перетертую в ступке. Смесь перемешивали в течение дня при 50°С на магнитной мешалке, полученную катодную массу наносили на графитированную алюминиевую подложку (d = 20 мкм) с помощью прибора Doctor Blade при нагревании 150°С в течение 4 ч до полного удаления растворителя. Затем прессовали на вальцах. Прессованные катоды сушили в сушильном шкафу ТЕРМИКС СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И5М (Россия) в течение 10 ч при температуре 120°С для удаления остатков растворителя.

В аргоновом боксе были собраны ячейки в герметичных дисковых корпусах CR 2032 следующего состава: симметричные Li//Li и LiFePO₄//LiFePO₄ – для исследований методом электрохимического импеданса, и Li//LiFePO₄ – для исследований методом гальваностатического циклирования. В ячейках использовался полипропиленовый сепаратор Celgard (Франция) толщиной 20 мкм, который пропитывали ~25 мкл электролита.

Приборы

Для измерения методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках Li//Li и LiFePO₄//LiFePO₄ использовали импедансметр Z-2000 фирмы Electrochemical Instruments – Elins (Россия) (интервал частот 1 Гц–2 МГц) с амплитудой сигнала 10 мВ.

Тестирование ячеек Li//LiFePO₄ проводили на приборе BTS 5V10mA (Shenzhen Neware electronic Co., LTD, Китай) в гальваностатическом режиме C/10 в диапазоне 2.6–3.8 В.

Квантово-химическое моделирование

Для квантово-химических расчетов был использован неэмпирический обменно-корреляционный функционал PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [17] и расширенный базис H [6s2p/2s1p], C, O [10s7p3d/3s2p1d], Li [10s7p3d/4s3p1d]. Все расчеты проводили с помощью программного комплекса ПРИРОДА [18] и вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (г. Москва).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Проведено испытание модельных аккумуляторов Li//LiFePO₄ с двумя разными составами электролитов, модифицированных 15-краун-5 (15K5) и бензо-15-краун-5 (бензо-15K5). К исходным составам электролитов добавляли 2 и 5 мас. % краун-эфиров, но испытания показали, что оптимальным количеством добавки в случае 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1:1), является 5 мас. %, а в случае 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1) – 2 мас. %.

На рис. 1 приведены зарядные и разрядные характеристики аккумуляторов Li//LiFePO₄ с 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1 : 1) для 2-го и 80-го циклов с различными добавками краун-эфиров.



Рис. 1. Зарядные и разрядные характеристики аккумуляторов Li//LiFePO₄ в электролите 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1 : 1) без краун-эфира (а), с добавкой 5 мас. % 15К5 (б), с 5 мас. % бензо-15К5 (в) в диапазоне 2.6-3.8 В при режиме заряда разряда C/10.

В табл. 1 приведены параметры, рассчитанные из зарядных и разрядных характеристик (рис. 1), где ΔU_2 и ΔU_{80} — среднее значение разности потенциала заряда и разряда на 2-м и 80-м цикле, соответственно. Данное значение напрямую зависит от сопротивления на границе электрод/электролит. На рис. 1а приведен алгоритм расчета данных параметров.

Из табл. 1 видно, что величина ΔU_2 для всех ячеек одинаковая, но в процессе циклирования

эта величина для электролита без добавок возрастает до 0.13 В, что говорит о росте SEI, а в случае добавок краун-эфиров этого не происходит.

Из рис. 1 и табл. 1 также видно, что для системы Li//LiFePO₄ с 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1:1) лучшей добавкой, обеспечивающей максимальное и стабильное плато разряда, является 15-краун-5.

На рис. 2 приведены результаты циклирования аккумуляторов Li//LiFePO₄ с 1 M LiPF₆ в

Таблица 1. Параметры зарядных и разрядных характеристик аккумуляторов Li//LiFePO₄ с 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1 : 1)

Лобавки в электролит	ΔU_2 , B	$\Delta U_{\rm so, B}$	Плато заряда	ц (Р ^{сh}), мА ч/г	Плато разряда (Р ^{Dch}), мА ч/г	
	±02, 2	2080, 2	2 цикл	80 цикл	2 цикл	80 цикл
Без краун-эфира	0.09	0.13	111	67	86	44
5 мас. % 15-краун-5	0.09	0.09	102	85	93	95
5 мас. % бензо-15-краун-5	0.09	0.09	109	59	94	61

Добавки в электролит	<i>С</i> (2 цикл), мА ч/г	<i>С</i> (80 цикл), мА ч/г	Потеря емкости, %	<i>C</i> _{ср} , мА ч/г
Без краун-эфира	122	103	15.5	119
С добавкой 15К5	122	121	0.8	124
Бензо-15К5	128	111	13.3	118

Таблица 2. Результаты циклирования аккумулятора Li//LiFePO₄ в электролите 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1:1)

ЭК/ДМК (1:1) с различными краун-эфирами. В табл. 2 приведены численные значения разрядной емкости (C) на 2-м и 80-м циклах и ее разница в процентном выражении, а также средняя емкость (C_{cp}). Из рис. 2 и табл. 2 видно, что лучшие результаты по разрядной емкости и кулоновской эффективности у аккумуляторов с добавкой 15-краун-5.

Из рис. 2б видно, что для исходного электролита наблюдается очень низкое значение кулоновской эффективности (89%), что связано с большим ростом SEI на аноде. Для подтверждения этого предположения были проведены измерения электрохимического импеданса симметричных ячеек Li//Li и LiFePO₄//LiFePO₄ с электролитами двух составов (рис. 3).

Из рис. За видно, что сопротивление слоя SEI на литиевом аноде в случае границы с электролитом 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1 : 1) в ~4 раза больше, чем для ячейки с 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1).

Если рассматривать границу LiFePO₄/электролит (рис. 3б) [19], то значения диаметра полукруга на действительной оси (~20 Ом) отвечают сопротивлению переноса заряда, а низкочастотная часть годографа относится к открытому элементу Варбурга, который является реактивным емкостным сопротивлением. При расчете данного параметра для ячейки *1* с LiPF₆-электролитом

W1-R = 150, в то время как для ячейки 2 с LiTFSIэлектролитом W1-R = 4. Различие этих систем связано с разной структурой двойного электрического слоя, который получается при адсорбции ионов из растворов на проводящей поверхности (смесь LiFePO₄, покрытого углеродом, и сажи). Исследуемые электролитные системы отличаются как природой аниона, так и природой растворителя, что сильно влияет на емкость двойного электрического слоя за счет смещения точки нулевого заряда. Такое сильное отличие величины емкостного сопротивления (в ~40 раз) в первую очередь объясняется разницей в диэлектической проницаемости растворителя (ε), так как размер аниона отличается только в 2 раза. Для этиленкарбоната $\varepsilon = 89.8$ (40°C), для диметилкарбоната $\epsilon = 3.1$, в то время как для ДОЛ и ДМЭ ϵ равны и составляют 7.1. Таким образом, присутствие сильно поляризованных молекул этиленкарбоната в двойном электрическом слое способствует возрастанию емкостного сопротивления на порядок величины, в то время как для системы с ДОЛ/ДМЭ емкость минимальна.

Далее были проведены испытания аккумуляторов Li//LiFePO₄ с 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1) с 2 мас. % краун-эфиров. На рис. 4 приведены зарядные и разрядные характеристики данных аккумуляторов для 2-го и 80-го циклов с добавка-



Рис. 2. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) от номера цикла аккумулятора Li//LiFePO₄ в электролите 1 М LiPF₆ в ЭК/ДМК (1 : 1), где (*1*) без добавок, (*2*) с 5 мас. % 15К5, (*3*) с 5 мас. % бензо-15К5. Диапазон напряжений 2.6–3.8 В, режим тока заряда/разряда С/10.



Рис. 3. Годографы импеданса ячейки Li//Li (а) и LiFePO₄//LiFePO₄ (б), где (I) электролит 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1:1); (2) 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1) и соответствующие им эквивалентные схемы (б) и (г), где R_1 – сопротивление электролита, R_2 (в) – сопротивление SEI на границе электролит/литий и R_2 (г) – сопротивление переноса заряда на границе электролит/LiFePO₄, CPE1 – элемент постоянного угла сдвига фаз, W_1 – открытый элемент Варбурга.

ми краун-эфиров в диапазоне 2.6—3.8 В. В табл. 3 приведены параметры, рассчитанные из зарядных и разрядных характеристик (рис. 4) по алгоритму, приведенному на рис. 1а.

Из табл. 3 видно, что величины ΔU_2 и ΔU_{80} исходного электролита 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1) в 2 раза меньше чем для аккумулятора Li//LiFePO₄ с 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1:1) (см. табл. 1). Это говорит в пользу меньшего образования SEI, что подтверждает и метод электрохимического импеданса (рис. 3а). На фоне этого процесса также изменяется и адсорбция краун-эфиров.

На рис. 5 представлены результаты циклирования аккумуляторов Li//LiFePO₄ с 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1) без и с добавками краун-эфиров. Из рис. 5 и табл. 4 видно, что лучшие показатели по величине разрядной емкости (~120 мА ч/г) и стабильности циклирования у аккумуляторов с электролитами, модифицированными 15К5 и бензо-15К5. У электролита 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) без добавок среднее значение кулоновской эффективности 101%, что может свидетельствовать об образовании SEI на поверхности LiFePO₄-катода. Данное предположение подтверждает и метод электрохимического импеданса (рис. 36).

Для понимания влияния структуры краунэфира на транспорт катионов лития на границе электрод/электролит был привлечен метод квантово-химического моделирования.

Таблица 3. Параметры зарядных и разрядных характеристик аккумуляторов Li//LiFePO₄ с 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ

Добавки в электролит	ΔU_{2} B	$\Delta U_{\rm res}$ B	Плато заря	ада, мА ч/г	Плато разряда, мА ч/г	
	A 0 ₂ , D	20 ₈₀ , D	2 цикл	80 цикл	2 цикл	80 цикл
Без краун-эфира	0.05	0.07	91	37	83	34
2 мас. % 15-краун-5	0.07	0.06	99	64	93	63
2 мас. % бензо-15-краун-5	0.11	0.05	116	73	90	82



Рис. 4. Зарядные и разрядные характеристики аккумулятора Li//LiFePO₄ в электролите 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) без краун-эфира (а), с добавкой 2 мас. % 15К5 (б), с 2 мас. % бензо-15К5 (в) в диапазоне 2.6–3.8 В при режиме тока заряда–разряда С/10.

В работе [20] было проведено моделирование процесса адсорбции 15К5 и его комплексов с катионом лития на поверхности литиевого и углеродного анодов. Было показано, что молекулы краун-эфиров образуют плоские структуры в поверхностном слое, что способствует "стопочной" укладке последующих молекул.

Одним из важных факторов проводимости границы электрод/модифицированный электролит является энергия активации для транспорта катиона лития сквозь слой краун-эфиров, которая была рассчитана в данной работе.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

15-краун-5

Рассмотрим систему $Li^+(15$ -краун-5)₂ (рис. 6). Перенос иона Li^+ осуществляется через ряд промежуточных состояний, которые подробно рассмотрены в работах [21, 22].

Исходное состояние иона Li⁺ с 5 координационными связями с молекулой краун-эфира (структура A) оказывается выше по энергии на 3.1 ккал/моль промежуточной структуры с одной координационной связью Li \rightarrow O с соседней мо-

|--|

Добавки в электролит	<i>С</i> (2 цикл), мА ч/г	<i>С</i> (80 цикл), мА ч/г	Потеря емкости, %	$C_{\rm cp}$, мАч/г
Без краун-эфира	119	85	28.6	101
С добавкой 15К5	125	115	8.0	118
Бензо-15К5	123	116	5.7	117



Рис. 5. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) от номера цикла аккумулятора Li// LiFePO₄ в электролите 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1), где (1) без добавок, (2) с 2 мас. % 15К5, (3) с 2 мас. % бензо-15К5. Диапазон напряжений 2.6–3.8 В, режим заряда/разряда С/10.



Рис. 6. Структуры молекулярных комплексов Li⁺(15К5)₂. Длины связей указаны в Å [21].

лекулой краун-эфира (структура В). В следующих промежуточных структурах количество координационных связей Li \rightarrow O с исходной молекулой 15-краун-5 последовательно уменьшается и составляет 3, 2, 1, 0. Наибольший энергетический барьер реализуется на стадии разрыва третьей координационной связи. Структура соответствующего переходного состояния (структура C) изображена на рис. 6. Оно расположено выше по энергии структуры с минимальной энергией на 5.4 ккал/моль.

Из полученных данных также видно, что в процессе переноса иона Li⁺ между двумя молекулами 15-краун-5 происходят значительные изменения в их взаимной ориентации. Вполне очевидно, что в конденсированной фазе наличие окружения будет препятствовать таким значительным изменениям межмолекулярных расстояний. Это

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

приведет к увеличению энергетического барьера для перескока ионов Li⁺.

Бензо-15-краун-5

При взаимодействии координационного комплекса иона Li⁺(бензо-15К5) с другой молекулой бензо-15К5 появляется несколько различных структур с одной дополнительной межмолекулярной координационной связью Li \rightarrow O из-за разного расположения атомов O эфирных групп по отношению к бензольному кольцу (рис. 7, **структура A, B, C**). Их энергии отличаются незначительно. В процессе переноса иона лития возникает промежуточная **структура D** (рис. 7), в которой ион лития имеет 3 координационные связи со "старой" молекулой бензо-15К5 и 2 координационные связи с "новой" молекулой краун-эфира. При дальнейшем перемещении иона лития об-

Структура комплекса Li ⁺ (Б15К5) ₂	Энергия связи Li-Б15К5, ккал/моль	Энергия относительно основной структуры, ккал/моль
2.17 с. 14 с 2.30 Структура А	-124.75	0
2.17 2.17 2.12 2.12 2.12 2.16 2.05 Структура В	-122.56	2.18
2.11 С 2.32 С С С С С С С С С С С С С С С С С С С	-121.57	3.18
Структура D	-115.71	9.04

ратное соотношение этих связей 2 и 3, соответственно. Практически эти структуры являются зеркальными и имеют одинаковую энергию. При этом смещение иона лития незначительно (несколько десятых Å), поэтому энергия переходного состояние переноса иона лития между этими структурами будет незначительно отличаться от энергии **структуры D** (9.0 ккал/моль).

В сравнении с менее жесткой структурой 15К5 происходит увеличение энергетического барьера для переноса иона лития на 2.6 ккал/моль.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что наименее энергозатраный транспорт ионов Li⁺ происходит через упорядоченный слой молекул 15-краун-5, а в слое бензо-15-краун-5 он более затруднен.

Выводы из квантово-химических расчетов по моделированию процесса транспорта катиона лития сквозь слой краун-эфиров находятся в согласии с результатами электрохимического эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование обратимости электродных реакций в Li//LiFePO₄-аккумуляторах с двумя составами жидких электролитов, модифицированных 15-краун-5 и бензо-15-краун-5. Эксперимент показал, что краун-эфиры увеличивают обратимость электродной реакции в модельной Li//LiFePO₄ системе как с 1 M LiPF₆ в ЭК/ДМК (1:1) электролитом, в котором сильно растет SEI на литиевом аноде и возрастает емкостное сопротивление на поверхности катода LiFePO₄ за счет адсорбции молекул этиленкарбоната, так и в системе с 1 M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1), где этих процессов не наблюдается. Таким образом, показано, что 15-краун-5, и в меньшей степени бензо-15-краун-5, является универсальной добавкой для улучшения обратимости электродной реакции в литиевых и литий-ионных аккумуляторов. Можно ожилать применимость данного подхода и для постлитиевых (натрий- и калий-ионных) электрохимических систем при использовании краун-эфиров с большей полостью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания №АААА-А19-119071190044-3 (эксперимент) и №АААА-А19-119111390022-2 (квантово-химический расчет).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 7 2021

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ОRCID ID 0000-0001-6134-8957 Слесаренко А.А. ORCID ID 0000-0002-4564-9028 Тулибаева Г.З. ORCID ID 0000-0002-8325-1002 Баймуратова Г.Р. ORCID ID 0000-0001-8037-5117 Юдина А.В. ORCID ID 0000-0001-8819-8960 Шестаков А.Ф. ORCID ID 0000-0002-3088-8165 Ярмоленко О.В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Aurbach, D., The Role of Surface Films on Electrodes in Li-Ion Batteries. In: *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Ed. By W. A. van Schalkwijk and Bruno Scrosati. N.Y. etc.: Kluwer Academic Publishers, 2002. p. 7.
- 2. Lu, M., Cheng, H., and Yang, Y., A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium-ion cells, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 9, p. 3539.
- 3. Chen, G., Zhuang, G.V., Richardson, T.J., Liu, G., and Ross, P.N.J., Anodic polymerization of vinyl ethylene carbonate in Li-ion battery electrolyte, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, no. 7, p. A344.
- Petibon, R., Henry, E.C., Burns, J.C., Sinha, N.N., and Dahn, J.R., Comparative study of vinyl ethylene carbonate (VEC) and vinylene carbonate (VC) in LiCoO₂/graphite pouch cells using high precision coulometry and electrochemical impedance spectroscopy measurements on symmetric cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, no. 1, p. A66.
- Rezqita, A., Sauer, M., Foelske, A., Kronberger, H., and Trifonova, A., The effect of electrolyte additives on electrochemical performance of silicon/mesoporous carbon (Si/MC) for anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 247, p. 600.
- Nakahara, H., Yoon, S.Y., Piao, T., Mansfeld, F., and Nutt, S., Effect of an additive to polysiloxane-based electrolyte on passive film formation on a graphite electrode, *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, no. 1, p. 591.
- Nakahara, H. and Nutt, S., Compounds in solid electrolyte interface (SEI) on carbonaceous material charged in siloxane-based electrolyte, *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, no. 2, p. 1355.
- 8. Aravindan, V. and Vickraman, P., A study on LiBOBbased nanocomposite gel polymer electrolytes (NCGPE) for Lithium-ion batteries, *Ionics*, 2007, vol. 13, no. 4, p. 277.
- 9. Xu, K., Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 11503.
- 10. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Игнатова, А.А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов. Электрохим. энергетика. 2016. Т. 16. № 4. С. 152. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., and Ignatova, A.A., The state-of-the art and prospects for the development of liquid electrolyte systems for lithium-ion batteries, *Elektrokhimicheskaya Energetika* (in Russian), 2016, vol. 16, no. 4, p. 152.]
- 11. Kennedy, T., Brandon, M., Laffir, F., and Ryan, K.M., Understanding the influence of electrolyte additives on the electrochemical performance and morphology evo-

lution of silicon nanowire based lithium-ion battery anodes, *J. Power Sources*, 2017, vol. 359, p. 601.

- Madec, L., Petibon, R., Tasaki, K., Xia, J., Sun, J.-P., Hill, I.G., and Dahn, J.R., Mechanism of action of ethylene sulfite and vinylene carbonate electrolyte additives in LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/graphite pouch cells: electrochemical, GC–MS and XPS analysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, p. 27062.
- Aurbach, D., Markovsky, B., Salitra, G., Markevich, E., Talyossef, Y., Koltypin, M., Nazar, L., Ellis, B., and Kovacheva, D., Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, no. 2, p. 491.
- Slesarenko, A.A., Baymuratova, G.R., Yakuschenko, I.K., Tulibaeva, G.Z., Shestakov, A.F., and Yarmolenko, O.V., 3-Pentadecyl-2,4-dioxo-16-crown-5 as a promising additive in electrolytes for chemical power sources, *Mendeleev Commun.*, 2020, vol. 30, p.78.
- Younesi, R., Veith, G.M., Johansson, P., Edstrombe, K., and Veggea, T., Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O₂, and Li-S, *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 1905.
- 16. Бушкова, О.В., Ярославцева, Т.В., Добровольский, Ю.А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор). 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. (Int. Ed.), 2017, vol. 53, p. 677.]
- 17. Perdew, P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, p. 3865.

- 18. Laikov, D.N., Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol. 281, p. 151.
- Zhang, Q., Huang, S.-Z., Jin, J., Liu, J., Li, Y., Wang, H.-E., Chen, L.-H., Wang, B.-J., and Su, B.-L., Engineering 3D bicontinuous hierarchically macromesoporous LiFePO₄/C nanocomposite for lithium storage with high rate capability and long cycle stability, *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, p. 25942.
- Тулибаева, Г.З., Ярмоленко, О.В., Шестаков, А.Ф. Квантово-химическое моделирование адсорбции краун-эфиров различной структуры на поверхность лития и углерода. Физ. химия. Сер. А. 2020. Т. 94. № 5. С. 778. [Tulibaeva, G.Z., Yarmolenko, O.V., and Shestakov, A.F., Quantum Chemical Modeling of the Absorption of Crown Ethers of Different Structures on Surfaces of Lithium and Carbon, Russ. J. Phys. Chemistry A, 2020, vol. 94, no. 5, p. 1002.]
- Игнатова, А.А., Тулибаева, Г.З., Ярмоленко, О.В., Фатеев, С.А. Электролитные системы для первичных литий-фторуглеродных источников тока и их работоспособность в широком интервале температур. Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 330. [Ignatova, А.А., Tulibaeva, G.Z., Yarmolenko, O.V., and Fateev, S.A., Electrolyte Systems for Primary Lithium–Fluorocarbon Power Sources and Their Working Efficiency in a Wide Temperature Range, Russ. J. Electrochem. (Int. Ed.), 2017, vol. 53, p. 292.]
- 22. Yarmolenko, O.V., Tulibaeva, G.Z., Khatmullina, K.G., Bogdanova, L.M., and Shestakov, A.F., Formation of highly conductive layers by crown ether molecules on the surface of a lithium anode at low temperatures, *Mendeleev Commun.*, 2016, vol. 26, no. 5, p. 407.