

ISSN 1608-4039 (Print)
ISSN 1680-9505 (Online)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Cd|KOH|NiOOH

Zn|NH₄Cl|MnO₂

Li|LiClO₄|MnO₂

Pb|H₂SO₄|PbO₂

H₂|KOH|O₂

ЭХЭ

2019

ТОМ 19 № 3

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
Национальный исследовательский университет «МЭИ»
Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 19 № 3 2019

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 19 No. 3 2019

Основан в 2001 г. Founded in 2001
Выходит 4 раза в год 4 issues per year

ISSN 1608-4039 (Print)
ISSN 1680-9505 (Online)

Главный редактор

д-р хим. наук, проф. *И. А. Казаринов* (Россия)

Заместитель главного редактора

д-р хим. наук, проф. *А. М. Скундин* (Россия)

Ответственный секретарь

д-р хим. наук, доц. *М. М. Бурашникова* (Россия)

Редакционная коллегия:

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)

д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)

д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)

д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)

д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)

д-р хим. наук, чл.-кор. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

Editor-in-Chief

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Ivan A. Kazarinov* (Russia)

Deputy Editors-in-Chief

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Alexander M. Skundin* (Russia)

Executive Secretary

Cand. Sci. (Chem.) *Marina M. Burashnikova* (Russia)

Editorial Board:

Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volkovich* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovolskii* (Russia)

Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)

Corresponding member of RAS, Dr. Sci. (Chem.)

Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

**Адрес учредителя, издателя
и издательства (редакции):**

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Саратовский университет, Институт химии

Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»

Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

E-mail: info@energetica.sgu.ru, burashnikova_mm@mail.ru

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University,

Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

ISSN 1608-4039

© Саратовский университет, 2019

© Национальный исследовательский
университет «МЭИ», 2019

© Национальная ассоциация производителей
источников тока «РУСБАТ», 2019

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (технические науки, химические науки), 02.00.05 Электрохимия (химические науки), 02.00.04 Физическая химия (химические науки))

СОДЕРЖАНИЕ

*Опра Д. П., Гнеденков С. В.,
Синебрюхов С. Л., Подгорбунский А. Б.,
Соколов А. А., Устинов А. Ю.,
Курявый В. Г., Майоров В. Ю.,
Железнов В. В.*

Легированный марганцем диоксид титана
с улучшенными электрохимическими
характеристиками для литий-
ионных аккумуляторов

123

*Грызлов Д. Ю., Кулова Т. Л.,
Скундин А. М., Андреев В. Н.,
Мельников В. П., Калинин В. Н.*
Двойнослойный суперконденсатор
для широкого интервала температур

141

*Кузьмина А. А., Кудряшова Ю. О.,
Кулова Т. Л., Скундин А. М.,
Чеканников А. А.*

Механизм деградации электродов
из титаната натрия при циклировании

148

*Фатеев С. А., Пуцылов И. А.,
Смирнов С. Е.*

Перспективы применения
быстрозакаленных материалов
в источниках тока

157

ХРОНИКА

ВЛАДИМИР НИКОДИМОВИЧ ЛЕОНОВ
(к девяностолетию со дня рождения)

166

LEAD-ACID BATTERIES CONFERENCE
LABAT'2020

168

ISSN 1608-4039 (Print)
ISSN 1680-9505 (Online)

Электронная версия журнала представлена на сайте:
<http://energetica.sgu.ru/>

Она содержит общую информацию о журнале: пра-
вила оформления рукописей статей, условия подпис-
ки, а также содержание каждого номера с краткими
аннотациями статей на русском и английском языках

CONTENTS

*Opra D. P., Gnedenkov S. V.,
Sinebryukho S. L., Podgorbunsky A. B.,
Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Kuryavyi V. G.,
Mayorov V. Yu., Zheleznov V. V.*

Manganese-Doped Titanium Dioxide with
Improved Electrochemical Performance for
Lithium-Ion Batteries

123

*Gryzlov D. Yu., Kulova T. L., Skundin A. M.,
Andreev V. N., Mel'nikov V. P.,
Kalinichenko V. N.*

A Double Layer Supercapacitor for Wide
Temperature Range

141

*Kuz'mina A. A., Kudryashova Yu. O.,
Kulova T. L., Skundin A. M.,
Chekannikov A. A.*

Degradation Mechanism of Electrodes
from Sodium Titanate at Cycling

148

Fateev S. A., Putsylov I. A., Smirnov S. E.
The Prospects of Use of the Fast-Tempered
Materials in Current Sources

157

CHRONICLE

VLADIMIR NIKODIMOVICH LEONOV
(90th Anniversary)

166

LEAD-ACID BATTERIES CONFERENCE
LABAT'2020

168

ISSN 1608-4039 (Print)
ISSN 1680-9505 (Online)

The electronic version of the journal available at:
<http://energetica.sgu.ru/>

It contains general information: detailed submission
instructions, subscription conditions, tables of contents
with abstracts in Russian and English

УДК 544.653.2

**ЛЕГИРОВАННЫЙ МАРГАНЦЕМ ДИОКСИД ТИТАНА С УЛУЧШЕННЫМИ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Д. П. Опра^{1✉}, С. В. Гнеденков¹, С. Л. Синебрюхов¹, А. Б. Подгорбунский¹, А. А. Соколов^{1,2},
А. Ю. Устинов^{1,2}, В. Г. Курявый¹, В. Ю. Майоров¹, В. В. Железнов¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного
отделения Российской академии наук

690022, Россия, Владивосток, 100-летия Владивостока просп., 159 д

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
690950, Россия, Владивосток, Суханова, 8

✉ E-mail: dp.opra@gmail.com

Поступила в редакцию: 15.03.2019 / Принята: 07.04.2019 / Опубликовано онлайн: 20.09.2019

В работе изучен механизм влияния примеси марганца на электрохимические характеристики диоксида титана в модификации анатаз ($Mn/Ti = 0.05; 0.1; 0.2$). Установлено, что введение Mn^{3+} в структуру TiO_2 приводит к образованию твердого раствора $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ и сопровождается увеличением объема элементарной ячейки с 136.41 \AA^3 (недопированный образец) до 137.25 \AA^3 ($Mn/Ti = 0.05$). Для легированного TiO_2 обнаружено повышение электропроводности приблизительно на два порядка. На электроде из $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ зафиксирована ёмкость $186 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ после 30 циклов заряда/разряда в режиме $C/10$, что выше чем для недопированного TiO_2 ($87 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$). В условиях повышенной токовой нагрузки $2C$ легированный диоксид титана ($Mn/Ti = 0.05$) сохраняет обратимую ёмкость около $121 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, анод, диоксид титана, анатаз, допирование, циклирование.

Manganese-Doped Titanium Dioxide with Improved Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries

Denis P. Opra^{1✉}, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>, d_opra@gmail.com
Sergei V. Gnedenkov¹, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>, svg21@hotmail.com
Sergei L. Sinebryukhov¹, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>, sls@ich.dvo.ru
Anatolii B. Podgorbunsky¹, <https://orcid.org/0000-0002-0764-391X>, pab@ich.dvo.ru
Aleksandr A. Sokolov^{1,2}, <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>, alexsokol90@mail.ru
Aleksandr Yu. Ustinov^{1,2}, <https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>, all_vl@mail.ru
Valerii G. Kuryavyi¹, kvg@ich.dvo.ru
Vitalii Yu. Mayorov¹, <https://orcid.org/0000-0002-5215-9510>, 024205@inbox.ru
Veniamin V. Zheleznov¹, zheleznov_sergey@mail.ru

¹Institute of Chemistry Far Eastern Branch, RAS
159 Pr. 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia
²Far Eastern Federal University
8 Sukhanova St., Vladivostok 690950, Russia

Received: 15 March 2019 / Accepted: 07 April 2019 / Published online: 20 September 2019

Within the work, an influence of manganese dopant on electrochemical performance of anatase titanium dioxide ($Mn/Ti = 0.05; 0.1; 0.2$) had been investigated. It was established that incorporation of Mn^{3+} into the TiO_2 lattice results in the formation of $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ solid solution and increased anatase unit cell volume from 136.41 \AA^3 (undoped sample) to 137.25 \AA^3 ($Mn/Ti = 0.05$). The conductivity of doped TiO_2 rises up to two orders in magnitude. $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ electrode delivers a capacity of $186 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ after 30 charge/discharge cycles at $C/10$, whereas the undoped TiO_2 gives only $87 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. At a high current rate of $2C$ the doped TiO_2 ($Mn/Ti = 0.05$) maintains a reversible capacity of about $121 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$.

Keywords: lithium-ion battery, anode, titanium dioxide, anatase, doping, cycleability.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140>

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы, ввиду стремительно-го развития электромобильных технологий, в значительной степени повысился интерес к литий-ионным аккумуляторам (ЛИА), обладающим повышенными в сравнении с прочими электрохимическими системами показателями удельной энергии и мощности, срока службы. При этом большая часть современных исследований направлена на разработку материалов для ЛИА с еще более высокими удельными энергетическими и мощностными характеристиками, в то время как такому фактору, как безопасность, уделяется меньше внимания [1, 2]. В частности, используемый сегодня углеродный (обычно графит или графитизированный углерод) анодный материал не удовлетворяет упомянутому критерию с точки зрения эксплуатации ЛИА на его основе в электрокарах [3]. Действительно, потенциал графита, составляющий приблизительно 0.2 В относительно литиевого электрода, лежит за пределами окна электрохимической стабильности (1.2–4.3 В) типичных электролитов ЛИА на основе карбонатов [4]. Как следствие, на поверхности графитового анода происходит восстановление компонентов электролитной системы и формирование твердоэлектролитного слоя SEI (solid electrolyte interphase). Наряду с положительным эффектом, это явление имеет и негативные последствия [3, 5]: 1) деградация электролита с увеличением внутреннего сопротивления аккумулятора и снижением его ресурса; 2) осаждение на поверхности анода дендритов металлического лития, способных вызвать пробой сепаратора и стать причиной короткого замыкания, особенно в случае заряда ЛИА в форсированном режиме более 1С и при температуре ниже 5°C; 3) образование взрывоопасных соединений в системе, вызванное способностью SEI распадаться при температурах выше 60°C с протеканием реакций между высоко реакционноспособным литированным материалом и электролитом.

На этом фоне перспективной заменой графиту являются соединения титана (в основном $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и TiO_2), обладающие потенциалом около 1.5–1.8 В относительно литиевого электрода сравнения. Стоит заметить, что высокий потенциал внедрения/экстракции Li^+ для вышеуказанных материалов потенциально приводит к снижению действующего напряжения электрохимического источника тока (например, для системы $\text{TiO}_2/\text{LiFePO}_4$ – до значений, близких к 2.0–2.2 В). С другой стороны, решается проблема безопасности ЛИА, в том числе при повышенных плотностях тока и в широком температурном диапазоне. Одновременно, как продемонстрировано в работе [6], применение высоковольтных катодных материалов (в частности, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) в паре с анодом на основе TiO_2 позволяет компенсировать данный недостаток и повысить энергозапас ЛИА (действующее напряжение системы $\text{TiO}_2/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ составило около 3 В). На этом фоне в настоящее время титанат лития уже коммерциализован и реально применяется в электромобильной промышленности (например, в роли анода ЛИА электромобиля Mitsubishi i-MiEV). В то же время максимальная удельная ёмкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ не превышает 175 мА·ч/г [7, 8], что может стать серьезным препятствием при его использовании в паре с потенциально высокоёмкими (> 250 мА·ч/г [9]) катодными материалами, например слоистыми оксидами переходных металлов с высоким содержанием лития (Li-rich layered transition metal oxides).

С другой стороны, теоретическая ёмкость диоксида титана достигает 335 мА·ч/г [10], что сопоставимо со значением данного параметра для традиционного анода на основе графита (372 мА·ч/г). В силу особенностей структуры наибольший интерес в качестве потенциальных анодов ЛИА представляют две кристаллографические модификации TiO_2 : анатаз и TiO_2 -В (или β -фаза). В то же время TiO_2 -анатаз характеризуется доступностью и низкой стоимостью

(по меньшей мере, в три раза по сравнению с $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), в то время как применение TiO_2 -В ограничено в равной степени как дороговизной, так и сложностью получения. Основными недостатками TiO_2 -анатаз являются замедленная твердотельная диффузия ионов лития (10^{-15} см²/с [11]) и низкая электропроводность (10^{-12} См/см [12]). Кроме того, объемные деформации решетки диоксида титана при внедрении/извлечении ионов лития заметно выше (около 4% [13]) по сравнению с $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (менее 0.2% [14]) и TiO_2 -В (до 3% [15]).

Исследования последних лет посвящены разработке способов, позволяющих улучшить электрохимические характеристики TiO_2 -анатаз, и одним из перспективных подходов является введение примесей металлов в кристаллическую решетку. В частности, в [16–18] показано, что легирование металлами, характеризующимися большим радиусом иона в сравнении с Ti^{4+} (0.604 Å, здесь и далее по тексту значения приведены по Р. Д. Шеннону для шестикратно координированного иона металла), а именно Sn^{4+} (0.69 Å), Zr^{4+} (0.72 Å), Hf^{4+} (0.71 Å), за счет увеличения объема элементарной ячейки способно не только облегчить диффузию носителей заряда, но и обеспечить устойчивость структуры TiO_2 при многократном внедрении/извлечении ионов лития. Одновременно в работах [19–24] продемонстрировано, что за счет легирования TiO_2 ионами металлов, имеющими степень окисления выше или ниже +4 (например, Fe^{3+} , Mo^{6+} , Nb^{5+} , V^{5+} , Zn^{2+} , W^{6+}), можно уменьшить ширину его запрещенной зоны и, следовательно, повысить электропроводность.

В рамках настоящего исследования темплатным золь-гель способом синтезирован легированный ионами марганца диоксид титана в модификации анатаз ($\text{Mn}/\text{Ti} = 0.05; 0.1; 0.2$). Изучено концентрационное влияние допирующего агента на физико-химические характеристики $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.05; 0.1; 0.2$), используемого в качестве анода ЛИА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов

Синтез проводили с использованием золь-гель метода в присутствии темплата. В качестве исходных реагентов использовали TiCl_4 («Лаверна», Россия, > 99%), 15%-ный раствор TiCl_3 в 10%-ный HCl («Лаверна», Россия, > 98%), 36%-ный водный раствор перекиси водорода («Инновация», Россия, > 99%), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («Реактивхимкомплект», Россия, > 98%), $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$ («Вектон», Россия, > 98%), дистиллированную H_2O . В роли темплата применяли активированное углеродное волокно Бусофит Т055 («СветлогорскХимволокно», Беларусь), предварительно очищенное от кремния путем автоклавной обработки при 130°C в растворе NH_4HF_2 .

Получение образцов осуществляли путем контролируемого осаждения, а именно выдержки при 75°C в течение 4 ч, золь диоксида титана, легированного марганцем, на поверхности углеродного темплата. Золь готовили путем смешения 5 ммоль титансодержащих компонентов в 1 л H_2O , с последующим введением хлорида марганца, 6 мл перекиси водорода и 60 г карбамида. Допирующий реагент вводили в количествах, обеспечивающих атомные отношения Mn к Ti: 0.05 ($\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$), 0.1 ($\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) и 0.2 ($\text{Ti}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$). Массовое соотношение темплата к $\text{TiCl}_4/\text{TiCl}_3$ составляло 5:1. Кристаллизацию и удаление темплата проводили на воздухе при температуре 500°C в течение 2 ч.

Сравнение физико-химических свойств допированного марганцем диоксида титана осуществляли относительно недопированного TiO_2 , синтезированного при тех же условиях, но в отсутствие хлорида марганца.

О содержании остаточного углерода в полученных образцах судили по результатам их исследования методом термогравиметрического анализа. Согласно полученным данным потери по массе образцов

в результате отжига углеродного темплата составляют: 2.4 мас.% (недопированный TiO_2), 5.0 мас.% ($Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$), 2.4 мас.% ($Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$) и 3.6 мас.% ($Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$).

Аналитические исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Stadi P («Stoe», ФРГ) в Центре коллективного пользования «Дальневосточный центр структурных исследований» Института химии ДВО РАН. Обработку экспериментальных дифрактограмм осуществляли с использованием программы EVA («Bruker», ФРГ) в соответствии с картотекой JCPDS PDF-2 (2006 г.).

Микроструктуру поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью автоэмиссионного электронного микроскопа S5500 («Hitachi», Япония). Размер частиц определяли методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) с применением приставки Duo-STEM.

Распределение элементов анализировали на микроскопе TM3000 («Hitachi», Япония) с рентгеновским микроанализатором Quantax 70 («Bruker», ФРГ).

Удельную площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам исследовали методом адсорбции азота на приборе ASAP 2020 («Micrometrics», США) с использованием моделей Брунауэра – Эмметта – Теллера и Баррета – Джойнера – Халенды.

Химический состав поверхностных слоев оценивали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью полусферического анализатора Phoibos-150 («SPECS», ФРГ). Калибровку спектров проводили по линии C 1s углеводородов, энергия связи которой полагалась равной 285.0 эВ.

Измерение электропроводности выполняли методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) при комнатной температуре по двухэлектродной схеме с использованием анализатора частотного отклика SI 1260 («Solartron», Англия)

в диапазоне от 0.1 Гц до 10 кГц. Пробоподготовку осуществляли запрессовыванием образца (70 мас. %) в смеси со связующим на основе политетрафторэтилена (30 мас. %) под давлением 10 кгс/см². Для измерений использовали прободержатель 12962A («Solartron», Англия) с металлическими планарными электродами, покрытыми золотом, между которыми размещали исследуемый образец. Моделирование экспериментальных спектров и обработку данных проводили посредством программного обеспечения ZView («Scribner Association», США). Расчетные значения удельной проводимости были найдены посредством моделирования экспериментальных импедансных спектров параллельной RC-цепью, где R соответствует сопротивлению образца, а C – его геометрической ёмкости.

Электрохимические испытания

Рабочий электрод изготавливали согласно стандартной методике. Электродную массу получали путем смешения активного материала $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ (80 мас. %), ацетиленовой сажи Super P (10 мас. %) в качестве электропроводной добавки и связующего на основе поливинилиденфторида (10 мас.%), растворенного в N-метилпирролидоне. Полученную пасту наносили на медный токосъемник слоем 2–3 мг/см². Электрод сушили при 60°C до постоянной массы, подпрессовывали под давлением 1000 кг/см² и термически обрабатывали в вакууме при 110°C в течение 12 ч.

Сборку ячейки выполняли в осушенном боксе 890-NB («Plas-Labs», США) в атмосфере аргона (99.999%) с использованием двухэлектродного устройства ECC-STD Cell («Bio-Logic», Франция). Роль противоэлектрода и электрода сравнения выполнял металлический литий («Литий-элемент», Россия). Электролит представлял собой 1 М раствор $LiPF_6$ в смеси этиленкарбоната (50 об. %) и диметилкарбоната (50 об. %) («Merck», США). Сепаратором служила микропористая трехслойная мембрана Celgard 2325 («Celgard LLC», США).

Электрохимические исследования проводили с использованием системы Solartron 1470E («Solartron», Великобритания) в диапазоне напряжений 1.0–3.0 В. Заряд/разряд осуществляли в гальваностатическом режиме при плотностях тока от $C/10$ до $2C$ ($1C = 335$ мА/г). Циклические вольтамперограммы (ЦВ) регистрировали при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология, состав, структура и электропроводность $Ti_{1-x}Mn_xO_2$

Согласно СЭМ-исследованиям образцы допированного марганцем диоксида титана

$Ti_{1-x}Mn_xO_2$ ($x = 0.05; 0.1; 0.2$) характеризуются схожей морфологией. На рис. 1, а–в, в качестве примера представлены СЭМ-изображения, характеризующие микроструктуру $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$. Полученные данные демонстрируют, что материал образован трубками длиной в несколько десятков микрометров с внутренним диаметром от 2 до 4 мкм и внешним – до 5 мкм. Микротрубки обладают развитой структурой и, как показывают СПЭМ-исследования (рис. 1, г), состоят из наночастиц. Размер частиц зависит от содержания допирующего агента и колеблется в диапазоне от 25 до 40 нм.

Исследование методом адсорбции азота показывает наличие мезопор во всех образ-

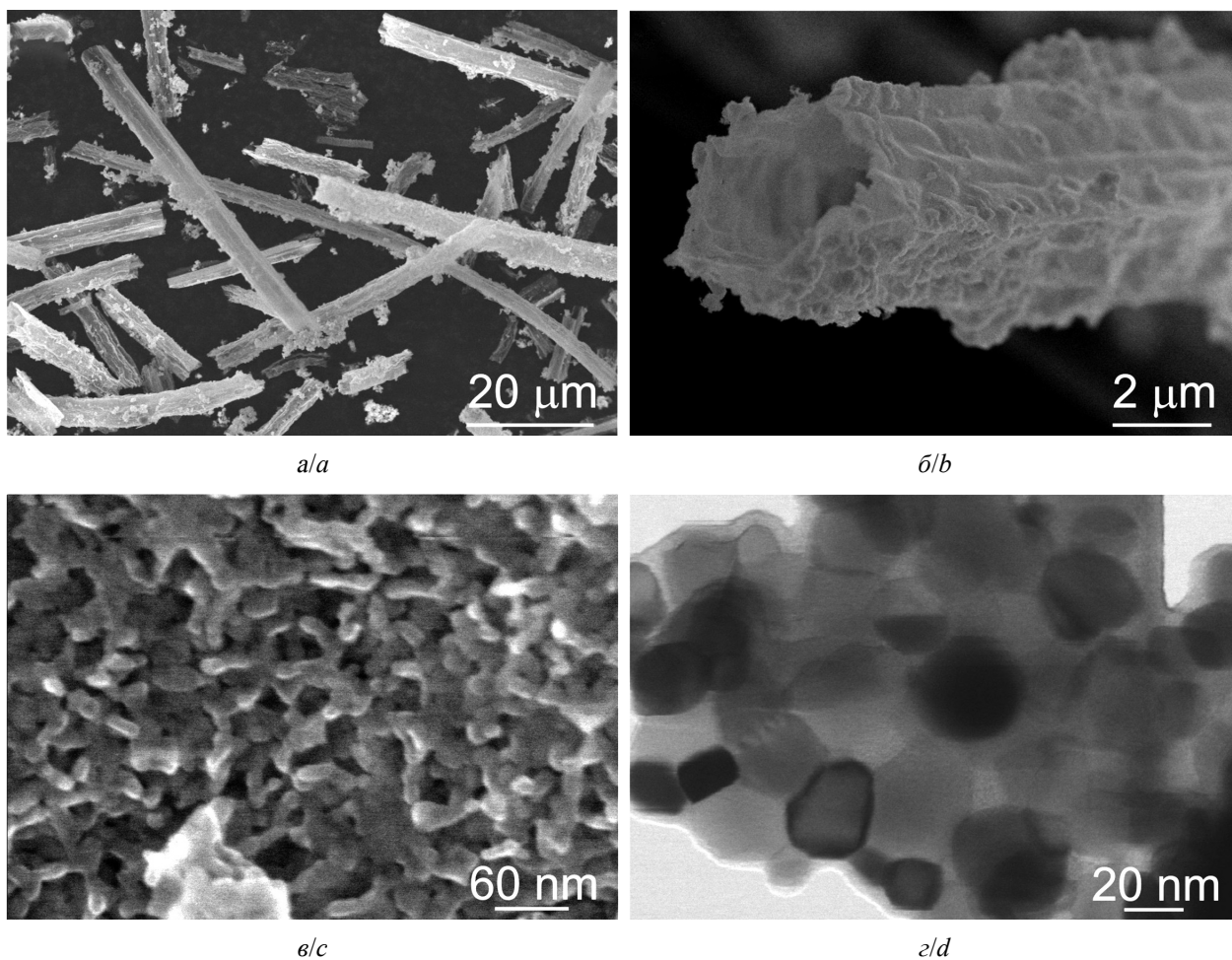


Рис. 1. СЭМ-изображения при различном увеличении (а, б, в) и СПЭМ-фото (г) $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ образца
Fig. 1. SEM-images at different magnification (a, b, c) and STEM-photo (d) for $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ sample

цах с диаметром от 5 до 24 нм. При этом пористость и удельная площадь поверхности (табл. 1) строго коррелируют с концентрацией примеси марганца в образцах. Так, $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ характеризуется удельной поверхностью около $76.6 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор $0.376 \text{ см}^3/\text{г}$. В то же время дальнейшее увеличение содержания допанта вплоть до $Mn/Ti = 0.2$ приводит к сокращению объема пор до $0.255 \text{ см}^3/\text{г}$ и снижению удельной поверхности до $31.7 \text{ м}^2/\text{г}$, что связано, по-видимому, с образованием соединений марганца на поверхности и в порах микротрубок.

Таблица 1 / Table 1

Удельная поверхность ($S_{уд}$) и объем мезопор ($v_{пор}$) допированного марганцем диоксида титана

Specific surface area ($S_{вет}$) and pore volume (v_{pore}) for manganese-doped titanium dioxide

Образец	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$v_{пор}, \text{ см}^3/\text{г}$
TiO_2	489	0.325
$Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$	76.6	0.379
$Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$	64.1	0.351
$Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	31.7	0.255

Картирование (рис. 2) показало однородное распределение элементов Ti, Mn и O

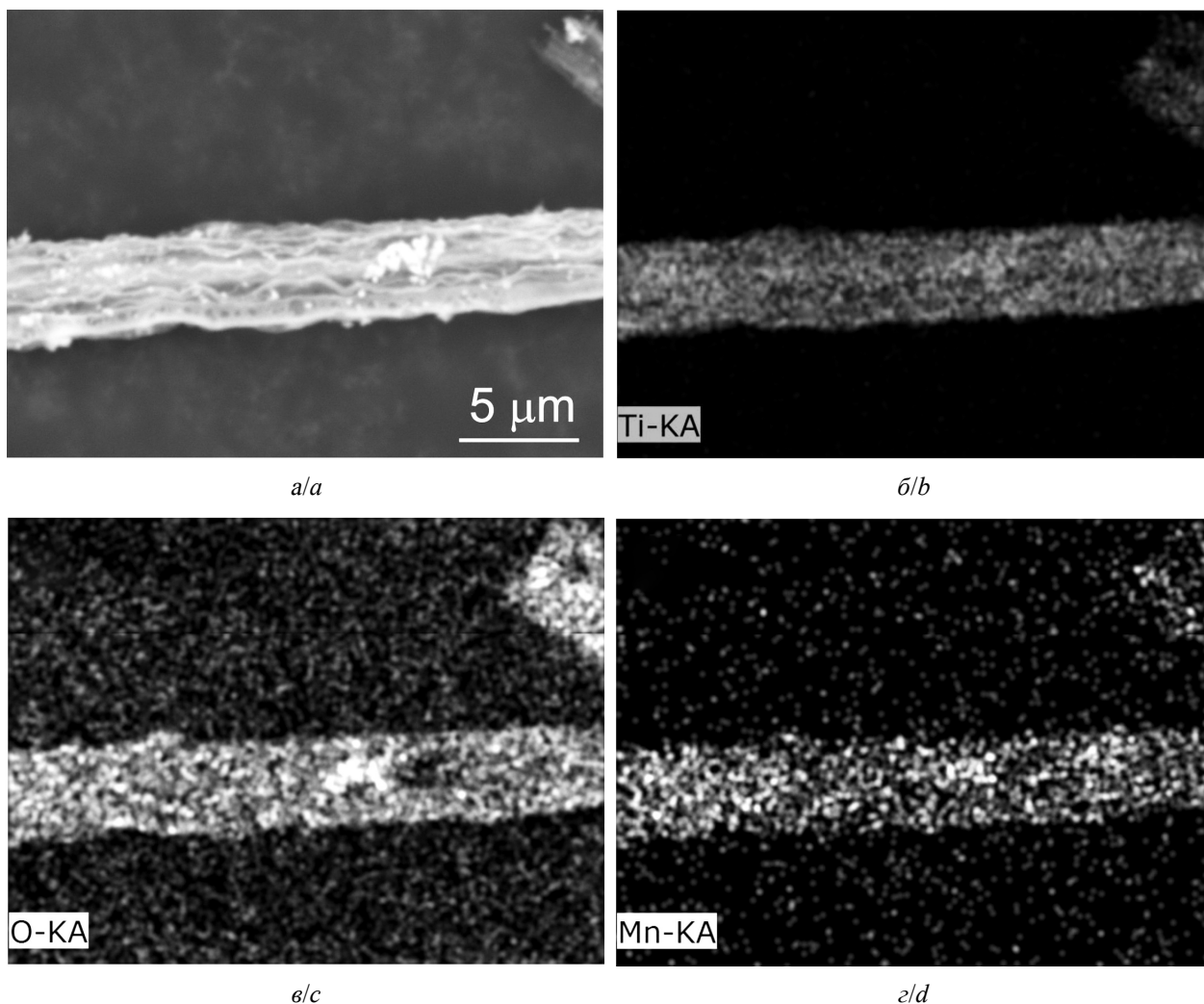


Рис. 2. Карты распределения элементов в $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$

Fig. 2. Elemental mapping for $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$

в микротрубках $\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$. При этом атомное отношение Mn к Ti для исследуемого образца составило 0.048, что близко к расчётному значению (0.05).

Результаты исследования состава поверхностных слоев $\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ методом РФЭС представлены на рис. 3. Обзорный спектр (рис. 3, а) характеризуется наличием сигналов Ti 2*p*, O 1*s*, Mn 2*p* и C 1*s*. Анализ спектра Ti 2*p* (рис. 3, б) показывает наличие нескольких химических состояний титана. Пик с энергией связи 458.6 эВ соответствует четырехвалентному титану [25], в то время как линию при 456.2 эВ можно отнести к титану в степени окисления +3 [26]. Присутствие в энергетическом спектре TiO_2 примесного Ti^{3+} , доля которого составляет около 7 ат. %, указывает на образование кислородных вакансий в результате легирова-

ния марганцем, что согласуется с литературными данными [27]. Обработка спектров фотоэмиссии с уровня O 1*s* (рис. 3, в) позволяет выявить два пика с энергиями связи 529.7 и 531.8 эВ, отвечающих кислороду диоксида титана [28] и поверхностных OH-групп или адсорбированному кислороду [29]. Спектр высокого разрешения Mn 2*p* (рис. 3, г) позволяет предполагать наличие в исследованном слое несколько валентных состояний марганца, в частности Mn^{3+} и Mn^{4+} , на что указывает форма дублета и значение энергии связи, равное 641.7 эВ. Об этом же свидетельствует и спектр Mn 3*s* (рис. 3, д), расщепление компонентов которого составляет около 5.4 эВ, что характерно для марганца в состоянии +3. При этом наложение в правой части спектра в области большей энергии связи подтверждает вклад

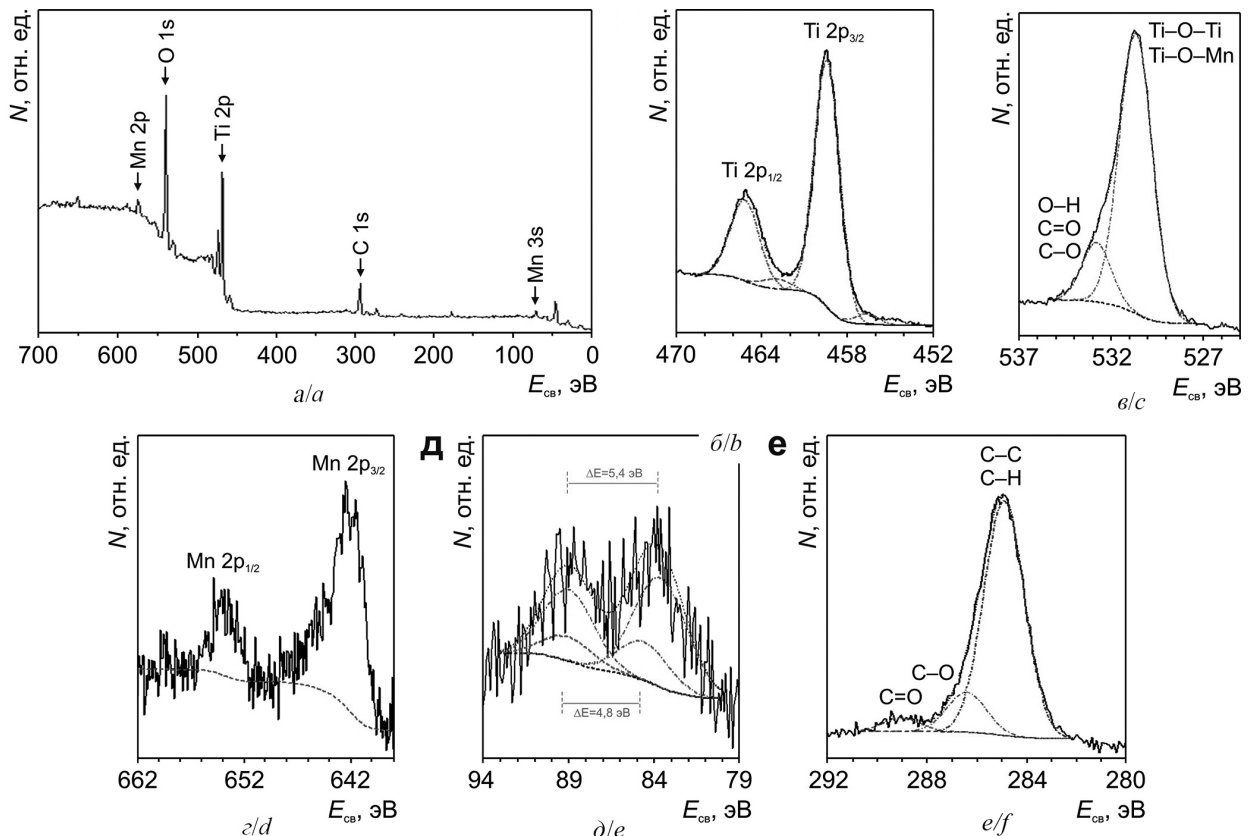


Рис. 3. РФЭС-спектры поверхности $\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$: а – обзорный; б – Ti 2*p*; в – O 1*s*; г – Mn 2*p*; д – Mn 3*s*; е – C 1*s*

Fig. 3. XPS spectra of $\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$: а – overview; б – Ti 2*p*; в – O 1*s*; г – Mn 2*p*; е – Mn 3*s*; ф – C 1*s*

в него состояния Mn^{4+} , для которого расщепление полосы $Mn 3s$ составляет 4.8 эВ [30]. Фотоэлектронная линия $C 1s$ (рис. 3, e) представлена тремя компонентами. Значения энергии связи 289.2 эВ и 286.6 эВ соответствуют углероду, входящему в состав $C=O$ и $C-O$ групп соответственно [31]. Компонента с энергией 285.0 эВ отвечает алифатическому углероду. Количественные данные по химическому составу $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ представлены в табл. 2. Согласно полученным экспериментальным данным соотношение O/Ti равно 2.025, подтверждая, что диоксид титана в образце является основной фазой. Помимо того, атомное отношение Mn/Ti в образце составляет 0.054, что согласуется с расчетным значением и результатами рентгеновского микроанализа.

Таблица 2 / Table 2

Энергия связи ($E_{св}$) и содержание (C) элементов в $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ образце

Binding energy (E_B) and concentration (C) of elements in $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ sample

Пик	C , ат. %	$E_{св}$, эВ
$Ti 2p$	20.4	458.6
		456.2
$O 1s$	41.3	529.7
	9.6	531.8
$Mn 2p$	1.1	641.7
		645.3
$C 1s$	2.1	289.2
	3.7	286.6
	21.8	285.0

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных золь-гель способом материалов представлены на рис. 4. Кристалличность фазы TiO_2 -анатаз монотонно ухудшается с ростом концентрации марганца. Фиксируемые рефлексы позволяют идентифицировать легированные образцы как смесь фаз, включая, в зависимости от содержания допанта, TiO_2 со структурой анатаз (JCPDS 21-1272) и рутил (JCPDS 89-0552) пирофанит $MnTiO_3$ (JCPDS 29-0902), гаусманит Mn_3O_4 (JCPDS 24-0734). Характерно, что при атомном отношении Mn к Ti , равном 0.05 образо-

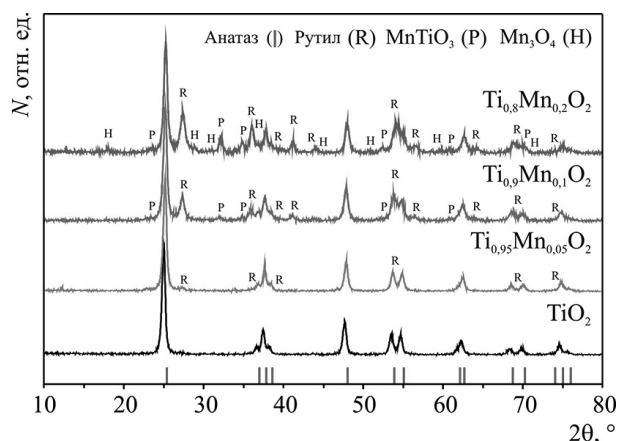


Рис. 4. Рентгенограммы синтезированных $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2$) образцов

Fig. 4. XRD patterns for $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2$) samples

вания соединений марганца не наблюдается. Одновременно фаза Mn_3O_4 регистрируется лишь при высокой концентрации допанта ($Mn/Ti = 0.2$). Присутствие в образцах следовых количеств TiO_2 -рутил связано с понижением температуры фазового перехода в результате введения легирующего агента. Необходимо отметить, что на дифрактограммах образцов наблюдается сдвиг пиков TiO_2 -анатаз. Обработка рентгенограмм недопированного TiO_2 и $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ показывает, что введение примеси приводит к увеличению параметров и объема элементарной ячейки (табл. 3). Последнее связано с тем, что ионный радиус трехвалентного марганца (0.645 Å) превышает радиус иона четырехвалентного титана, а следовательно, частичное замещение ионов Ti^{4+} на Mn^{3+} в структуре TiO_2 -анатаз вызывает искажение решетки. Фиксируемое увеличение объема элементарной ячейки TiO_2 способно, по крайней мере частично, компенсировать структурные напряжения в кристаллической решетке, вызванные внедрением/извлечением ионов, таких как Li^+ . Таким образом, полученные данные подтверждают факт внедрения марганца в решетку диоксида титана с образованием твердого раствора $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ ($x = 0.05; 0.1; 0.2$). В то же время рост содержания легирующего агента ($Mn/Ti > 0.05$) сопровождается образованием оксидов марганца.

Таблица 3 / Table 3

Параметры (a и c) решетки и объем (V) элементарной ячейки легированного марганцем диоксида титана со структурой анатаз

Lattice parameters (a and c) and unit cell volume (V) of manganese-doped titanium dioxide with anatase structure

Образец	a , Å	c , Å	V , Å ³
TiO ₂ (JCPDS 21-1272)	3.7852	9.5139	13631
TiO ₂	3.7867	9.5128	136.41
Ti _{0.95} Mn _{0.5} O ₂	3.7943	9.5335	13725

Согласно данным ЭИС (рис. 5) наблюдаемое в результате внедрения марганца увеличение проводимости диоксида титана составляет три порядка: 1.90×10^{-12} См/см (недопированный образец), $7.23 \cdot 10^{-11}$ См/см ($Mn/Ti = 0.05$), $1.88 \cdot 10^{-10}$ См/см ($Mn/Ti = 0.1$), $3.80 \cdot 10^{-10}$ См/см ($Mn/Ti = 0.2$). Исходя из литературных данных [27] и экспериментальных результатов РФЭС замещение Ti^{4+} на Mn^{3+} приводит к образованию кислородных вакансий. Помимо того, из литературы известно, что сложные оксиды типа ильменита ($FeTiO_3$) и изоструктурного ему пирофанита обладают высокой электропроводностью вплоть до 10^{-2} – 10^{-4} См/см [32]. При этом для $MnTiO_3$ характерен значительный объем элементарной ячейки (326.73 Å), почти в два с половиной раза превышающий объем ячейки TiO_2 -анатаз, что благоприятно сказывается на проводимости материала. Следует также отметить, что все исследуемые образцы содержат остаточный углерод (см. Экспериментальную часть). Вместе с тем из полученных данных не прослеживается корреляции между содержанием углерода в образцах и их электропроводностью, а потери по массе в результате удаления углеродного темплата отличаются незначительно. Это позволяет сделать вывод о слабом влиянии остаточного углерода на изменение электронных свойств $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ ($x = 0.05; 0.1; 0.2$). Таким образом, основной причиной фиксируемого увеличения электропроводности исследуемых материа-

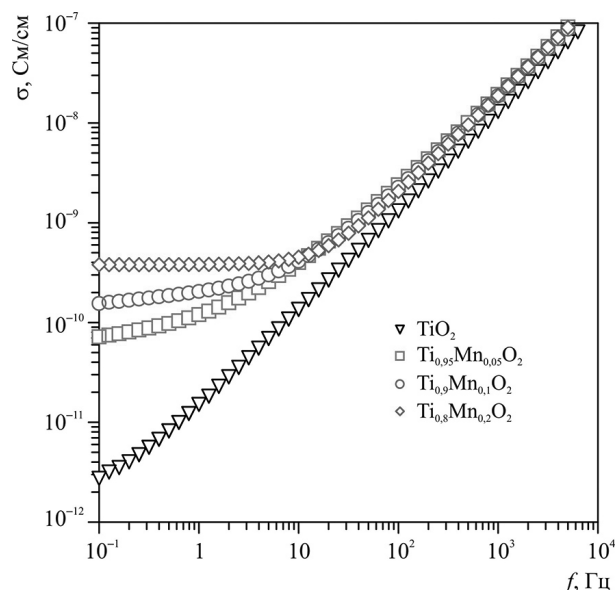


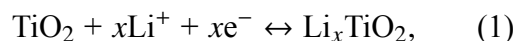
Рис. 5. Импедансные спектры недопированного TiO_2 и легированных марганцем образцов при комнатной температуре

Fig. 5. Impedance spectra of undoped TiO_2 and manganese-doped samples at room temperature

лов следует считать как генерацию свободных носителей заряда, так и формирование оксидных фаз.

Электрохимические характеристики электродов из $Ti_{1-x}Mn_xO_2$

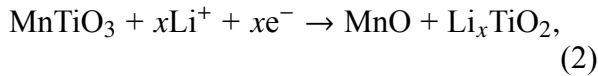
Циклические вольтамперограммы первого цикла для электродов на основе исследуемых материалов представлены на рис. 6. Полученные данные показывают, что механизм электрохимического процесса меняется с ростом содержания марганца. Так, ЦВ-кривые недопированного диоксида титана и $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ имеют классический для TiO_2 -анатаз вид с характеристическими пиками при 1.58 В и 2.17 В в катодной и анодной областях соответственно [33]



где $0 \leq x \leq 1$ представляет собой коэффициент внедрения/извлечения ионов Li^+ .

Одновременно образцы $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ и $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ характеризуются смещением максимумов вплоть до 1.63 и 2.14 В соответственно, что определяется вкладом взаимодействия ионов лития с $MnTiO_3$ и образова-

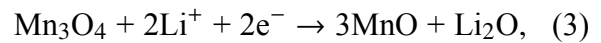
нием Li_xTiO_2 и MnO [34]



где $0 \leq x \leq 1$ представляет собой коэффициент внедрения/извлечения ионов Li^+ .

При этом, как и следовало ожидать, в анодной области вольтамперограмм данных образцов значимых изменений не наблюдается. Следует отметить, что несмотря на то, что титанат марганца обладает высокой теоретической ёмкостью $533 \text{ mA} \times \text{ч/г}$ (структурная единица MnTiO_3 способна принять три иона лития [35, 36]), его ли-

тирование протекает в основном в интервале потенциалов ниже 1 В (не менее двух ионов лития на формульную единицу) и сопровождается восстановлением Mn^{2+} до металлического марганца и образованием оксида лития. Наличие необратимого катодного максимума около 1.45 В на ЦВ-кривой $\text{Ti}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ говорит о ступенчатом механизме и отражает восстановление Mn^{3+} до Mn^{2+} с образованием MnO и Li_2O [37]:



где $0 \leq x \leq 1$ представляет собой коэффициент внедрения/извлечения ионов Li^+ .

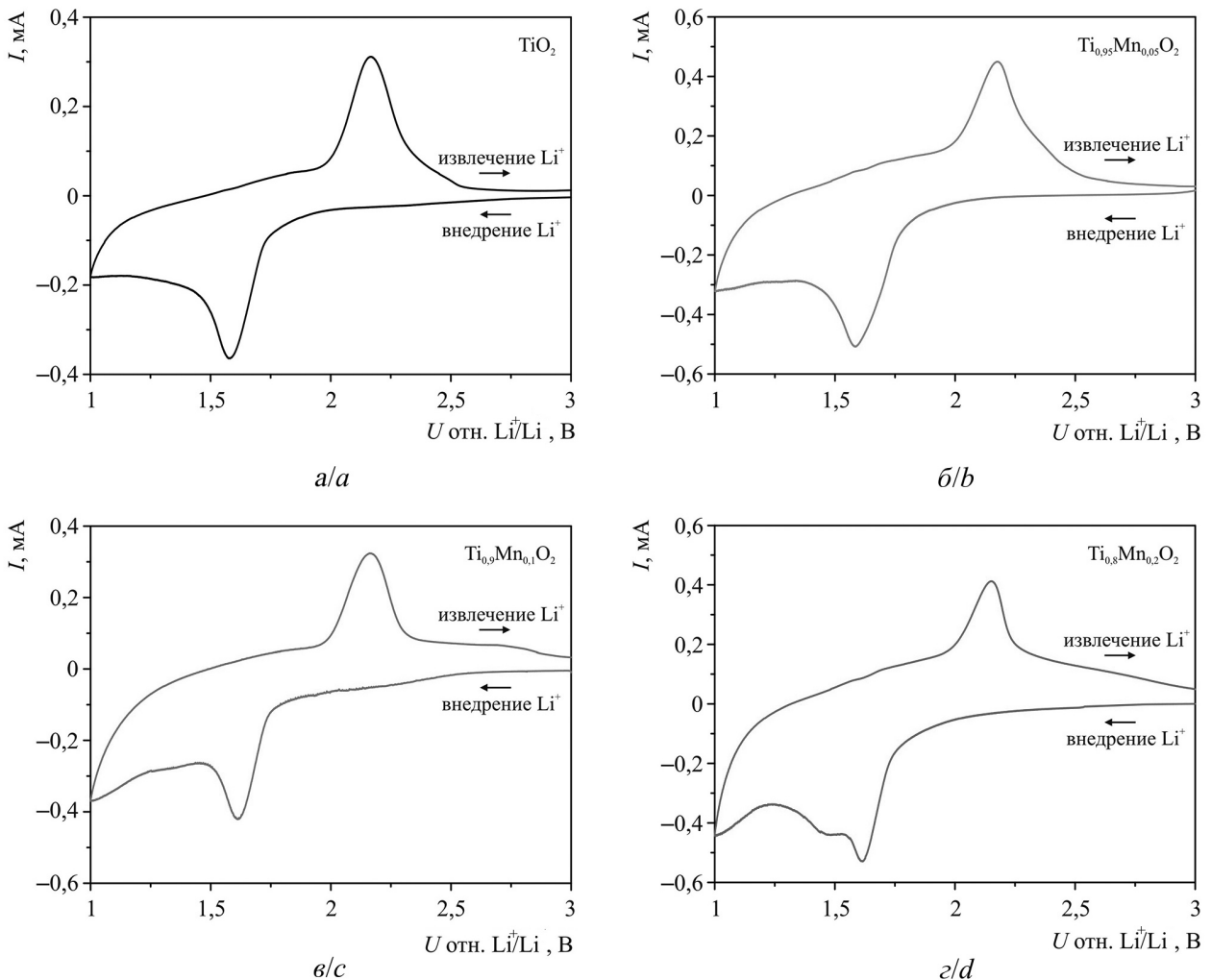


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы первого цикла электродов из $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ (а), 0.05 (б), 0.1 (в), 0.2 (г)) при скорости развертки 100 мкВ/с

Fig. 6. Cyclic voltammograms of first cycle for electrodes based on $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ (a), 0.05 (b), 0.1 (c), 0.2 (d)) at a scan rate of 100 $\mu\text{V/s}$

Аналогично титанату, токообразующий процесс с участием Mn_3O_4 (ёмкость достигает $937 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ [38]) протекает за пределами исследуемого диапазона напряжений и не оказывает положительного влияния на полученные для электродов характеристики. Вместе с тем присутствие данных фаз в образцах снижает долю TiO_2 -анатаз, а следовательно, уменьшает общий энергозапас $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ и $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ по сравнению с $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ (уравнения (1)–(3)).

На рис. 7, а приведены кривые заряда/разряда первого цикла для электродов на основе $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$, $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$, $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ и недопированного TiO_2 при плотности тока $C/10$. Результаты согласуются с данными, полученными методом ЦВ. В частности, для TiO_2 и $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ фиксируется типичный для диоксида титана в модификации анатаз вид кривых, характерных для одностадийного процесса, с относительно пологими участками около 1.64 В (заряд) и 2.13 В (разряд). Небольшой перегиб в области 1.52 В на гальваностатической кривой $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ обусловлен помимо того вкладом $MnTiO_3$. Катодный полцикл электрода из $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ демонстрирует многостадийность электрохимического процесса: по всей видимости, резкое изменение хода и наклона кривой после 1.48 В связано с наложением процесса восстановления Mn_3O_4 до MnO . Измерения показывают, что значения зарядной и разрядной ёмкости образцов строго зависят от содержания примеси марганца. Так, электрод на основе недопированного диоксида титана продуцирует, соответственно, $282 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ и $127 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ (кулоновская эффективность равна 45%). Значительно лучшие результаты были достигнуты для $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ образца. Его первоначальная зарядная ёмкость составила около $326 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, что близко к теоретическому значению. Разряд первого цикла $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ показал обратимость на уровне 62% (приблизительно $202 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$). Одновременно рост концентрации допанта до $Mn/Ti = 0.1$ приводит к снижению ёмкости ($\sim 148 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$) и эффективности

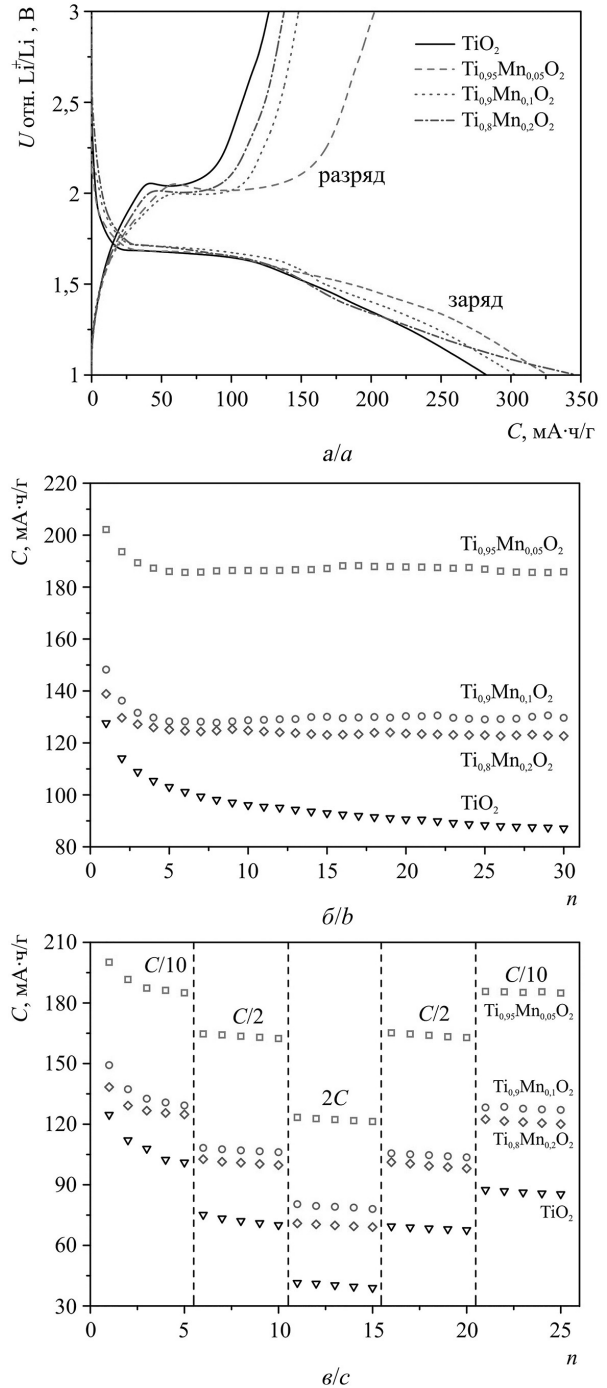


Рис. 7. Кривые заряда/разряда первого цикла (а) и результаты 30-кратного циклирования при плотности тока $C/10$ (б). Зависимость обратимой ёмкости от величины токовой нагрузки (указаны на рисунке) $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2$) электродов (в)

Fig. 7. Charge/discharge profiles of first cycle (a) and results of 30-fold cycling at a current rate of $C/10$ (b). Dependence of reversible capacity on applied current density (marked on figure) for $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2$) electrodes (c)

циклирования (до 49%) в связи с наличием непрореагировавших в данном диапазоне напряжений фаз (в частности, MnO). $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ присуща повышенная зарядная ёмкость первого цикла (около $345 \text{ mA} \times \text{ч/г}$), превышающая теоретически возможную для TiO_2 , что связано с участием в токообразующем процессе Mn_3O_4 . Стоит, однако, отметить, что анодный полуцикл для данного образца демонстрирует существенное снижение ёмкости (до $138 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$) и кулоновской эффективности (до 40%), характеризуя необратимость катодного восстановления Mn_3O_4 .

Результаты циклирования электродов на основе исследуемых материалов представлены на рис. 7, б. Полученные данные показывают, что $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ все еще сохраняет ёмкость на уровне $186 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ после тридцати циклов заряда/разряда при скорости $C/10$. Вместе с тем обратимая ёмкость $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ и $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ снизилась до $129 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ и $123 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ соответственно, демонстрируя ухудшение циклических характеристик с увеличением концентрации примеси марганца. С другой стороны, недопированный TiO_2 проявляет худшую циклируемость с ёмкостью, равной лишь $87 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ на тридцатом цикле. Последнее означает, что увеличение объема элементарной ячейки допированного марганцем диоксида титана, по крайней мере частично, компенсирует структурные напряжения и обеспечивает повышенную устойчивость решетки при литировании/делитировании.

Следует отметить, что как анодный материал для ЛИА, легированный марганцем (а именно Mn^{4+}), TiO_2 ранее уже исследовался в [39]. Однако достигнутые характеристики оказались неудовлетворительными: лишь $128 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ и $90 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ было реализовано на первом и пятидесятом циклах соответственно при плотности тока 30 mA/г ($\sim C/11$). Это связано с недостаточной кристалличностью исследуемых образцов (кристаллизацию проводили при 400°C в течение 3 ч). Кроме того, введение четырех-

валентного марганца, ионный радиус которого (0.53 \AA) меньше радиуса иона Ti^{4+} , приводит к уменьшению объема элементарной ячейки. Несколько позже в работе [40] был описан способ совместного допирования диоксида титана марганцем в состояниях Mn^{2+} и Mn^{4+} . Электрод на основе такого материала показал достаточно высокую работоспособность: $303 \text{ mA} \times \text{ч/г}$ и $174 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ было получено в режиме $C/10$ после первого и 80-го цикла соответственно. Авторы отмечают, что причиной улучшенного электрохимического поведения образца являлось присутствие марганца в степени окисления +2, характеризующегося большим радиусом иона (0.83 \AA). Таким образом, результаты настоящего исследования, посвященного изучению взаимосвязи между допированием диоксида титана марганцем в состоянии Mn^{3+} и его физико-химическими свойствами, находятся в полном соответствии с достигнутыми ранее данными и подтверждают строгую корреляцию между ионным радиусом легирующего агента и рабочими показателями твердого раствора на основе TiO_2 как анодного материала ЛИА.

Исследование при повышенных плотностях тока (рис. 7, в) также отражает различие в поведении $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ ($x = 0.05; 0.1; 0.2$) образцов. А именно: около $162 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ и $121 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ было реализовано на электроде из $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ при скоростях $C/2$ и $2C$ соответственно, в то время как для недопированного диоксида титана эти значения оказались существенно скромнее: $70 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ и $39 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$. Следует отметить, что несмотря на повышенную проводимость образцы $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ и $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ показали аналогичную $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ скорость падения ёмкости с ростом плотности тока. Последнее подтверждает то, что основной вклад в электропроводность образцов, содержащих избыточное количество примеси ($Mn/Ti > 0.05$), вносят оксидные фазы. Характерно, что при возвращении к низкой скорости циклирования $C/10$ ёмкость до-

пированных материалов восстанавливалась практически полностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Посредством темплатного золь-гель способа синтезированы материалы на основе легированного марганцем диоксида титана ($Mn/Ti = 0.05; 0.1; 0.2$) в модификации анатаз. Обработка РФЭС-спектров показала, что в образцах присутствует в основном трехвалентный марганец. Анализ РФА-дифрактограмм демонстрирует, что внедрение ионов Mn^{3+} в позиции Ti^{4+} сопровождается образованием твердого раствора $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ и увеличением объема элементарной ячейки. ЭДС показывает однородное распределение элементов Ti , Mn и O , что подразумевает равномерное внедрение марганца в решетку TiO_2 . Методом СЭМ установлено, что материалы представляют собой трубки длиной в несколько десятков микрометров с внутренним диаметром от 2 до 4 мкм и внешним – до 5 мкм, стенки которых состоят из наночастиц размером

25–40 нм. Удельная площадь поверхности и объем пор образцов меняются с ростом содержания допанта вплоть до $76.6 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.379 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. ЭИС-измерения регистрируют повышение электропроводности: $1.90 \cdot 10^{-12} \text{ См/см}$, $7.23 \cdot 10^{-11} \text{ См/см}$, $1.88 \cdot 10^{-10} \text{ См/см}$ и $3.80 \cdot 10^{-10} \text{ См/см}$ для недопированного TiO_2 , $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$, $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ и $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ соответственно. По результатам гальваностатического циклирования установлено, что после 30 циклов заряда/разряда при токовой нагрузке $C/10$ обратимая ёмкость для электродов из $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ ($186 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$) значительно превышает значение данного параметра для недопированного TiO_2 ($87 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$). Кроме того, $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ сохраняет удельную ёмкость около $121 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при скорости циклирования $2C$. Основными причинами улучшенной работоспособности $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ являются повышенная устойчивость структуры при интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li^+ и улучшенная электропроводность.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00345). Данные рентгенофазового анализа (тема № 0205-2019-0005) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (проект № 3.6478.2017.6.7) получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ.

За участие в проведении экспериментов авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН: доктору химических наук Н. М. Лапташ и кандидату химических наук Т. А. Кайдаловой.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-33-00345). The results of X-ray diffraction (theme No. 0205-2019-0005) and X-ray photoelectron spectroscopy (project No. 3.6478.2017.6.7) were collected under the government assignments from Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For helpful discussions, the authors are grateful to colleagues from the Institute of Chemistry of FEB RAS (Vladivostok, Russia), Natal'ya M. Laptash and Taisya A. Kaidalova.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т. Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (Обзор) // Электрохимия. 2013, Т. 49. С. 3–28. DOI: <https://doi.org/10.7868/S04248570130101185>

2. Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Churikov A. V., Mironov A. V., Fedotov S. S., Khasanova N. R., Antipov E. V. Structural and electrochemical study of fast Li diffusion in $Li_3V_2(PO_4)_3$ -based electrode material // Electrochim. Acta. 2017.

Vol. 230. P. 479–491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.009>

3. Fehse M., Ventosa E. Is $TiO_2(B)$ the future of titanium-based battery materials? // ChemPlusChem. 2015. Vol. 80. P. 785–795. DOI: <https://doi.org/10.1002/cplu.201500038>

4. Khan M. A., Yang J., Kang Y.-M. Facile synthesis of low cost anatase titania nanotubes and its electrochemical performance // Electrochim. Acta. 2015.

Vol. 182. P. 629–638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.149>

5. *Madej E., La Mantia F., Mei B., Klink S., Muhler M., Schuhmann W., Ventosa E.* Reliable benchmark material for anatase TiO₂ in Li-ion batteries: On the role of dehydration of commercial TiO₂ // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 266. P. 155–161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.018>

6. *Armstrong G., Armstrong A. R., Bruce P. G., Reale P., Scrosati B.* TiO₂(B) nanowires as an improved anode material for lithium-ion batteries containing LiFePO₄ or LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes and a polymer electrolyte // *J. Adv. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 2597–2600. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200601232>

7. *Махов С. В., Ушаков А. В., Иванищев А. В., Гридина Н. А., Чуриков А. В., Гамаюнова И. М., Волынский В. В., Клюев В. В.* Особенности совместного функционирования пентатитаната лития фосфата ванадия(III)–лития в литий-аккумуляторной системе // *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т. 17, № 2. С. 99–119. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-2-99-119>

8. *Ushakov A. V., Makhov S. V., Gridina N. A., Ivanishchev A. V., 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, iss. 3. P. 499–509. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00706-019-2374-4>

9. *Redel K., Kulka A., Plewa A., Molendaz J.* High-performance Li-rich layered transition metal oxide cathode materials for Li-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166. P. A5333–A5342. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0511903jes>

10. *Game O., Kumari T., Singh U., Aravindan V., Madhavi S., Ogale S. B.* (001) faceted mesoporous anatase TiO₂ microcubes as superior insertion anode in practical Li-ion configuration with LiMn₂O₄ // *Energy Storage Materials*. 2016. Vol. 3. P. 106–112. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.01.012>

11. *Jeong J.-H., Jung D., Shin E. W., Oh E.-S.* Boron-doped TiO₂ anode materials for high-rate lithium ion batteries // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 604. P. 226–232. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.069>

12. *Han C., Yang D., Yang Y., Jiang B., He Y., Wang M., Song A.-Y., He Y.-B., Li B., Lin Z.* Hollow titanium dioxide spheres as anode material for lithium ion battery with largely improved rate stability and cycle performance by suppressing the formation of solid electrolyte interface layer // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 13340–13349. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ta02070k>

13. *Lupo F. Di, Tuel A., Mendez V., Francia C., Meligrana G., Bodoardo S., Gerbaldi C.* Mesoporous TiO₂ nanocrystals produced by a fast hydrolytic process as high-rate long-lasting Li-ion battery anodes // *Acta Mater.* 2014. Vol. 69. P. 60–67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.057>

14. *Yi T.-F., Yang S.-Y., Xie Y.* Recent advances of Li₄Ti₅O₁₂ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 5750–5777. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA06882C>

15. *Lewis C. S., Li Y. R., Wang L., Li J., Stach E. A., Takeuchi K. J., Marschilok A. C., Takeuchi E. S., Wong S. S.* Correlating titania nanostructured morphologies with performance as anode materials for lithium-ion batteries // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016. Vol. 4. P. 6299–6312. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00763>

16. *Kyeremateng N. A., Vacandio F., Sougrati M.-T., Martinez H., Jumas J.-C., Knauth P., Djenizian T.* Effect of Sn-doping on the electrochemical behaviour of TiO₂ nanotubes as potential negative electrode materials for 3D Li-ion micro batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 224. P. 269–277. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.104>

17. *Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A., Modin E. B., Podgorbunsky A. B., Sushkov Y. V., Zheleznov V. V.* Characterization and electrochemical properties of nanostructured Zr-doped anatase TiO₂ tubes synthesized by sol-gel template route // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. P. 527–534. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.011>

18. *Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Zheleznov V. V., Opra D. P., Voit E. I., Modin E. B., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Sergienko V. I.* Effect of Hf-doping on electrochemical performance of anatase TiO₂ as an anode material for lithium storage // *Royal Society Open Science*. 2018. Vol. 58. Article ID 171811. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.171811>

19. *Lai Y., Liu W., Fang J., Qin F., Wang M., Yu F., Zhang K.* Fe-doped anatase TiO₂ / carbon composite as an anode with superior reversible capacity for lithium storage // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 93676–93683. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra19518g>

20. *Thi T. V., Rai A. K., Gim J., Kim S., Kim J.* Effect of Mo⁶⁺ doping on electrochemical performance of anatase TiO₂ as a high performance anode material for secondary lithium-ion batteries // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 598. P. 16–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.019>

21. *Wang Y., Smarsly B. M., Djerdj I.* Niobium doped TiO₂ with mesoporosity and its application for lithium insertion // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 6624–6631. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm1020977>

22. *Wang Y., Chen T., Mu Q.* Electrochemical performance of W-doped anatase TiO₂ nanoparticles as an electrode material for lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 6006–6013. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0jm04275g>

23. *Ali Z., Cha S. N., Sohn J. I., Shakir I., Yan C., Kim J. M., Kang D. J.* Design and evaluation of novel Zn doped mesoporous TiO₂ based anode material for advanced lithium ion batteries // *J. Mater. Chem.* 2012.

Vol. 22. P. 17625–17629. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2jm33315e>

24. Anh L. T., Rai A. K., Thi T. V., Gim J., Kim S., Shin E.-C., Lee J.-S., Kim J. Improving the electrochemical performance of anatase titanium dioxide by vanadium doping as an anode material for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 243. P. 891–898. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.080>

25. Xie J., Jiang D., Chen M., Li D., Zhu J., Lu X., Yan C. Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO₂ microspheres with visible light photocatalytic activity // *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. Vol. 372. P. 107–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.037>

26. Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Zheleznov V. V. Zr⁴⁺/F⁻ co-doped TiO₂(anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2018. Vol. 28. P. 542–547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsC.~2018.08.001>

27. Lin C. Y. W., Nakaruk A., Sorrell C. C. Mn-doped titania thin films prepared by spin coating // *Prog. Org. Coat*. 2012. Vol. 74. P. 645–647. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.030>

28. Benjwal P., Kar K. K. Removal of methylene blue from wastewater under a low power irradiation source by Zn, Mn co-doped TiO₂ photocatalysts // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 98166–98176. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA19353B>

29. Sekhar M. C., Reddy B. P., Vattikuti S. V. P., Shanmugam G., Ahn C.-H., Park S.-H. Structural, magnetic, and catalytic properties of Mn-doped titania nanoparticles synthesized by a sol-gel process // *Cluster Sci*. 2018. Vol. 29. P. 1255–1267. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1437-8>

30. Biesinger M. C., Payne B. P., Grosvenor A. P., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smart R. St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // *Appl. Surf. Sci*. 2011. Vol. 257. P. 2717–2730. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.~2010.10.051>

31. Jing M., Li J., Han C., Yao S., Zhang J., Zhai H., Chen L., Shen X., Xiao K. Electrospinning preparation of oxygen-deficient nano TiO_{2-x} / carbon fibre membrane as a self-standing high performance anode for Li-ion batteries // *Royal Society Open Science*. 2017. Vol. 4. Article ID 170323. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.170323>

32. Andreozzi G. B., Cellucci F., Gozzi D. High-temperature electrical conductivity of FeTiO₃ and ilmenite // *J. Mater. Chem*. 1996. Vol. 6. P. 987–991. DOI: <https://doi.org/10.1039/JM9960600987>

33. Siwicska-Stefacskaa K., Kur B. A composite TiO₂-SiO₂-ZrO₂ oxide system as a high-performance anode material for lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc*. 2017. Vol. 164. P. A728–A734. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0911704jes>

34. Liu H.-L., Zhao W., Li R.-Z., Huang X.-Y., Tang Y.-F., Li D.-M., Huang F.-Q. Facile synthesis of reduced graphene oxide in-situ wrapped MnTiO₃ nanoparticles for excellent lithium storage // *J. Inorg. Mater*. 2018. Vol. 33. P. 1022–1028. DOI: <https://doi.org/10.15541/jim20180143>

35. Guo S., Liu J., Qiu S., Liu W., Wang Y., Wu N., Guo J., Guo Z. Porous ternary TiO₂ / MnTiO₃/C hybrid microspheres as anode materials with enhanced electrochemical performances // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 23895–23904. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA06437F>

36. Lei C., Gou Q., Li C., Zhang X., Zhang B., Huang D. Facile synthesis of porous ternary MnTiO₃ / TiO₂ / C composite with enhanced electrochemical performance as anode materials for lithium ion batteries // *Energy Technology*. 2018. Vol. 7, iss. 5. 1800761(1–11). DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201800761>

37. Li T., Guo C., Sun B., Li T., Li Y., Hou L., Wei Y. Well-shaped Mn₃O₄ tetragonal bipyramids with good performance for lithium ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 7248–7254. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA05821F>

38. Jian G., Xu Y., Lai L.-C., Wang C., Zachariah M. R. Mn₃O₄ hollow spheres for lithium-ion batteries with high rate and capacity // *J. Mater. Chem. A*. 2012. Vol. 2. P. 4627–4632. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA05821F>

39. Zhang W., Gong Y., Mellott N. P., Liu D., Li J. Synthesis of nickel doped anatase titanate as high performance anode materials for lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 276. P. 39–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.098>

40. Ur-Rehman A., Ali G., Badshah A., Chung K. Y., Nam K.-W., Jawad M., Arshadf M., Abbas S. M. Superior shuttling of lithium and sodium ions in manganese-doped titania / functionalized multiwall carbon nanotube anodes // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. P. 9859–9871. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7NR01417A>

REFERENCES

1. Kulova T. L. New electrode materials for lithium-ion batteries (Review). *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, pp. 1–25. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1023193512020085>

2. Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Churikov A. V., Mironov A. V., Fedotov S. S.,

Khasanova N. R., Antipov E. V. Structural and electrochemical study of fast Li diffusion in Li₃V₂(PO₄)₃-based electrode material. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 230, pp. 479–491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.009>

3. Fehse M., Ventosa E. Is TiO₂(B) the future of titanium-based battery materials? *ChemPlusChem*, 2015, vol. 80, pp. 785–795. DOI: <https://doi.org/10.1002/cplu.201500038>
4. Khan M. A., Yang J., Kang Y.-M. Facile synthesis of low cost anatase titania nanotubes and its electrochemical performance. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 182, pp. 629–638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.149>
5. Madej E., La Mantia F., Mei B., Klink S., Muhler M., Schuhmann W., Ventosa E. Reliable benchmark material for anatase TiO₂ in Li-ion batteries: On the role of dehydration of commercial TiO₂. *J. Power Sources*, 2014, vol. 266, pp. 155–161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.018>
6. Armstrong G., Armstrong A. R., Bruce P. G., Reale P., Scrosati B. TiO₂(B) nanowires as an improved anode material for lithium-ion batteries containing LiFePO₄ or LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes and a polymer electrolyte. *J. Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, pp. 2597–2600. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200601232>
7. Makhov S. V., Ushakov A. V., Ivanishchev A. V., Gridina N. A., Churikov A. V., Gamayunova I. M., Volynskii V. V., Klyuev V. V. Peculiarities of lithium pentatitanate and lithium-vanadium(III) phosphate joint operation in the lithium-accumulating system. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 99–119. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-2-99-119> (in Russian)
8. Ushakov A. V., Makhov S. V., Gridina N. A., Ivanishchev A. V., 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, iss. 3, pp. 499–509. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00706-019-2374-4>
9. Redel K., Kulka A., Plewa A., Molendaz J. High-performance Li-rich layered transition metal oxide cathode materials for Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, pp. A5333–A5342. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0511903jes>
10. Game O., Kumari T., Singh U., Aravindan V., Madhavi S., Ogale S. B. (001) faceted mesoporous anatase TiO₂ microcubes as superior insertion anode in practical Li-ion configuration with LiMn₂O₄. *Energy Storage Materials*, 2016, vol. 3, pp. 106–112. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.01.012>
11. Jeong J.-H., Jung D., Shin E. W., Oh E.-S. Boron-doped TiO₂ anode materials for high-rate lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 604, pp. 226–232. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.069>
12. Han C., Yang D., Yang Y., Jiang B., He Y., Wang M., Song A.-Y., He Y.-B., Li B., Lin Z. Hollow titanium dioxide spheres as anode material for lithium ion battery with largely improved rate stability and cycle performance by suppressing the formation of solid electrolyte interface layer. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 13340–13349. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ta02070k>
13. Lupo F. Di, Tuel A., Mendez V., Francia C., Meligrana G., Bodoardo S., Gerbaldi C. Mesoporous TiO₂ nanocrystals produced by a fast hydrolytic process as high-rate long-lasting Li-ion battery anodes. *Acta Mater.*, 2014, vol. 69, pp. 60–67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.057>
14. Yi T.-F., Yang S.-Y., Xie Y. Recent advances of Li₄Ti₅O₁₂ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 5750–5777. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA06882C>
15. Lewis C. S., Li Y. R., Wang L., Li J., Stach E. A., Takeuchi K. J., Marschilok A. C., Takeuchi E. S., Wong S. S. Correlating titania nanostructured morphologies with performance as anode materials for lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, vol. 4, pp. 6299–6312. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00763>
16. Kyeremateng N. A., Vacandio F., Sougrati M.-T., Martinez H., Jumas J.-C., Knauth P., Djenizian T. Effect of Sn-doping on the electrochemical behaviour of TiO₂ nanotubes as potential negative electrode materials for 3D Li-ion micro batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 224, pp. 269–277. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.104>
17. Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A., Modin E. B., Podgorbunsky A. B., Sushkov Y. V., Zheleznov V. V. Characterization and electrochemical properties of nanostructured Zr-doped anatase TiO₂ tubes synthesized by sol-gel template route. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2017, vol. 33, pp. 527–534. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.011>
18. Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Zheleznov V. V., Opra D. P., Voit E. I., Modin E. B., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Sergienko V. I. Effect of Hf-doping on electrochemical performance of anatase TiO₂ as an anode material for lithium storage. *Royal Society Open Science*, 2018, vol. 58, article ID 171811. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.171811>
19. Lai Y., Liu W., Fang J., Qin F., Wang M., Yu F., Zhang K. Fe-doped anatase TiO₂/carbon composite as an anode with superior reversible capacity for lithium storage. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 93676–93683. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra19518g>
20. Thi T. V., Rai A. K., Gim J., Kim S., Kim J. Effect of Mo⁶⁺ doping on electrochemical performance of anatase TiO₂ as a high performance anode material for secondary lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 598, pp. 16–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.019>
21. Wang Y., Smarsly B. M., Djerdj I. Niobium doped TiO₂ with mesoporosity and its application for lithium insertion. *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, pp. 6624–6631. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm1020977>
22. Wang Y., Chen T., Mu Q. Electrochemical performance of W-doped anatase TiO₂ nanoparticles as an electrode material for lithium-ion batteries. *J. Mater.*

Chem., 2011, vol. 21, pp. 6006–6013. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0jm04275g>

23. Ali Z., Cha S. N., Sohn J. I., Shakir I., Yan C., Kim J. M., Kang D. J. Design and evaluation of novel Zn doped mesoporous TiO₂ based anode material for advanced lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 17625–17629. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2jm33315e>

24. Anh L. T., Rai A. K., Thi T. V., Gim J., Kim S., Shin E.-C., Lee J.-S., Kim J. Improving the electrochemical performance of anatase titanium dioxide by vanadium doping as an anode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 243, pp. 891–898. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.080>

25. Xie J., Jiang D., Chen M., Li D., Zhu J., Lu X., Yan C. Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO₂ microspheres with visible light photocatalytic activity. *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, vol. 372, pp. 107–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.037>

26. Opra D. P., Gnedonkov S. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Zheleznov V. V. Zr⁴⁺/F⁻ co-doped TiO₂(anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2018, vol. 28, pp. 542–547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.08.001>

27. Lin C. Y. W., Nakaruk A., Sorrell C. C. Mn-doped titania thin films prepared by spin coating. *Prog. Org. Coat.*, 2012, vol. 74, pp. 645–647. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.030>

28. Benjwal P., Kar K. K. Removal of methylene blue from wastewater under a low power irradiation source by Zn, Mn co-doped TiO₂ photocatalysts. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 98166–98176. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA19353B>

29. Sekhar M. C., Reddy B. P., Vattikuti S. V. P., Shanmugam G., Ahn C.-H., Park S.-H. Structural, magnetic, and catalytic properties of Mn-doped titania nanoparticles synthesized by a sol–gel process. *J. Cluster Sci.*, 2018, vol. 29, pp. 1255–1267. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1437-8>

30. Biesinger M. C., Payne B. P., Grosvenor A. P., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smart R. St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, pp. 2717–2730. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>

31. Jing M., Li J., Han C., Yao S., Zhang J., Zhai H., Chen L., Shen X., Xiao K. Electrospinning preparation of oxygen-deficient nano TiO_{2-x}/carbon fibre membrane as a self-standing high performance anode

for Li-ion batteries. *Royal Society Open Science*, 2017, vol. 4, article ID 170323. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.170323>

32. Andreatti G. B., Cellucci F., Gozzi D. High-temperature electrical conductivity of FeTiO₃ and ilmenite. *J. Mater. Chem.*, 1996, vol. 6, pp. 987–991. DOI: <https://doi.org/10.1039/JM9960600987>

33. Siwicska-Stefacskaa K., Kur B. A composite TiO₂-SiO₂-ZrO₂ oxide system as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, pp. A728–A734. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0911704jes>

34. Liu H.-L., Zhao W., Li R.-Z., Huang X.-Y., Tang Y.-F., Li D.-M., Huang F.-Q. Facile synthesis of reduced graphene oxide in-situ wrapped MnTiO₃ nanoparticles for excellent lithium storage. *J. Inorg. Mater.*, 2018, vol. 33, pp. 1022–1028. DOI: <https://doi.org/10.15541/jim20180143>

35. Guo S., Liu J., Qiu S., Liu W., Wang Y., Wu N., Guo J., Guo Z. Porous ternary TiO₂/MnTiO₃/C hybrid microspheres as anode materials with enhanced electrochemical performances. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 23895–23904. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA06437F>

36. Lei C., Gou Q., Li C., Zhang X., Zhang B., Huang D. Facile synthesis of porous ternary MnTiO₃/TiO₂/C composite with enhanced electrochemical performance as anode materials for lithium ion batteries. *Energy Technology*, 2018, vol. 7, iss. 5, 1899761(1–11). DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201800761>

37. Li T., Guo C., Sun B., Li T., Li Y., Hou L., Wei Y. Well-shaped Mn₃O₄ tetragonal bipyramids with good performance for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 7248–7254. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA05821F>

38. Jian G., Xu Y., Lai L.-C., Wang C., Zachariah M. R. Mn₃O₄ hollow spheres for lithium-ion batteries with high rate and capacity. *J. Mater. Chem. A*, 2012, vol. 2, pp. 4627–4632. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA05821F>

39. Zhang W., Gong Y., Mellott N. P., Liu D., Li J. Synthesis of nickel doped anatase titanate as high performance anode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 276, pp. 39–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.098>

40. Ur-Rehman A., Ali G., Badshah A., Chung K. Y., Nam K.-W., Jawad M., Arshadf M., Abbas S. M. Superior shuttling of lithium and sodium ions in manganese-doped titania/functionalized multiwall carbon nanotube anodes. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, pp. 9859–9871. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7NR01417A>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Опра Денис Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией функциональных электрохимически активных материалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(924)25-268-96, e-mail: d_opra@gmail.com

Гнеденков Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(423)23-118-89, e-mail: svg21@hotmail.com

Синебрюхов Сергей Леонидович – доктор химических наук, доцент, заместитель директора, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(423)22-153-45, e-mail: sls@ich.dvo.ru

Подгорбунский Анатолий Борисович – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(902)48-616-53, e-mail: pab@ich.dvo.ru

Соколов Александр Александрович – младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток; техник, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», г. Владивосток. Служебный тел.: +7(914)691-31-03, e-mail: alexsokol90@mail.ru

Устинов Александр Юрьевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией электронного строения и квантовохимического моделирования, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток; главный научный сотрудник, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», г. Владивосток. Служебный тел.: +7(914)687-33-07, e-mail: all_vl@mail.ru

Курявый Валерий Георгиевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(902)489-75-78, e-mail: kvg@ich.dvo.ru

Майоров Виталий Юрьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(423)221-52-95, e-mail: 024205@inbox.ru

Железнов Вениамин Викторович – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(423)221-52-86, e-mail: zheleznov_sergey@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Опра Д. П., Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Подгорбунский А. Б., Соколов А. А., Устинов А. Ю., Курявый В. Г., Майоров В. Ю., Железнов В. В. Легированный марганцем диоксид титана с улучшенными электрохимическими характеристиками для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 3. С. 123–140. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140>

For citation

Opra D. P., Gnednikov S. V., Sinebryukho S. L., Podgorbunsky A. B., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Kuryavyy V. G., Mayorov V. Yu., Zheleznov V. V. Manganese-Doped Titanium Dioxide with Improved Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 123–140 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140>

УДК 544.65+621.355.9

ДВОЙНОСЛОЙНЫЙ СУПЕРКОНДЕНСАТОР ДЛЯ ШИРОКОГО ИНТЕРВАЛА ТЕМПЕРАТУР

Д. Ю. Грызлов¹, Т. Л. Кулова¹, А. М. Скундин^{1✉}, В. Н. Андреев¹,
В. П. Мельников², В. Н. Калинин²

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова
Россия, 119991, Москва, Косыгина, 4

✉ E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию: 09.04.2019 / Принята: 05.05.2019 / Опубликовано онлайн: 20.09.2019

Методом циклической вольтамперометрии изучено поведение симметричного суперконденсатора с электродами из активированной углеродной ткани и раствором ионной жидкости ($C_8H_{15}N_2PF_6$) в фреоне-22 в качестве электролита в диапазоне температур от -140 до $+130^\circ C$. Измерения проводились в специальном автоклаве. При температурах выше $90^\circ C$ суперконденсатор проявляет чисто ёмкостные свойства, а при понижении температуры сильно возрастает влияние сопротивления.

Ключевые слова: суперконденсатор, температурный диапазон, ионная жидкость, фреон.

A Double Layer Supercapacitor for Wide Temperature Range

Dmitrii Yu. Gryzlov¹, <http://orcid.org/0000-0002-7728-9581>, w6u2008@yandex.ru
Tatiana L. Kulova¹, <http://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru
Alexander M. Skundin^{1✉}, <http://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru
Vladimir N. Andreev¹, <http://orcid.org/0000-0002-9063-0684>, vandr@phyche.ac.ru
Valery P. Mel'nikov², <http://orcid.org/0000-0001-7742-685X>, melnikov@chph.ras.ru
Valery N. Kalinichenko², <http://orcid.org/0000-0002-5440-8641>, kalinval47@mail.ru

¹A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31 Leninsky Prosp., Moscow 119071, Russia

²N. N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS
4 Kosygina St., Moscow 119991, Russia

Received: 09 April 2019 / Accepted: 05 May 2019 / Published online: 20 September 2019

The cyclic voltammetry was used to study the behavior of a symmetric supercapacitor with activated carbon cloth electrodes and a solution of an ionic liquid ($C_8H_{15}N_2PF_6$) in freon-22 as an electrolyte in the temperature range from -140 to $+130^\circ C$. The measurements were carried out in a special autoclave. At temperatures above $90^\circ C$, the supercapacitor exhibits purely capacitive behavior, whereas at the temperature lowering, the influence of resistance strongly increases.

Keywords: supercapacitor, temperature range, ionic liquid, freon.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-141-147>

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические суперконденсаторы привлекают в последнее время огромное внимание исследователей [1–3]. Особое место принадлежит суперконденсаторам с уг-

леродными электродами, ёмкость которых определяется как ёмкостью ионного двойного электрического слоя, так и псевдоёмкостью, обусловленной редокс-превращениями поверхностных функциональных групп

[4–6]. Температурный предел работоспособности суперконденсаторов с водными электролитами составляет от -20 до $+60^\circ\text{C}$, а переход на неводные электролиты позволяет несколько расширить температурный интервал работоспособности, правда за счет снижения мощности в связи с более высоким удельным сопротивлением неводных электролитов. В последнее время, как известно, большую популярность приобрели электролиты на основе ионных жидкостей, в том числе применительно к суперконденсаторам [7–11]. Во всех этих случаях ионные жидкости использовались или сами по себе, или в виде растворов в традиционных органических растворителях, в результате предельно низкая температура работоспособности суперконденсаторов была доведена до -50°C .

В настоящей работе исследована возможность еще большего расширения температурного диапазона двойнослойного суперконденсатора в сторону низких температур за счет использования в качестве электролита раствора ионной жидкости в хладагенте. В этом случае при не слишком низких температурах суперконденсатор работает при повышенном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке высокого давления (до 600 атм), изготовленной из нержавеющей стали (AISI316Ti). Ячейка герметизировалась двойным тефлоновым уплотнением, находящимся вне зоны нагрева или охлаждения. Электрохимическая группа представляла собой симметричный электрохимический конденсатор, состоящий из двух электродов, разделенных волокнистым стеклянным сепаратором (толщиной 1 мм). Электроды изготавливались из активированной углеродной ткани СН-900 («Kuragay», Япония). СН-900 – это микропористая ткань с площадью удельной поверхности, превышающей $1500\text{ м}^2/\text{г}$. Электроды размером 20×20 мм и массой около 0.04 г, разделенные сепаратором, сжи-

мались токовыми коллекторами из нержавеющей стали давлением около $5\text{ кг}/\text{см}^2$, что позволяло обеспечить хороший контакт. В качестве электролита использована бинарная система дифторхлорметан (фреон-22 $T_{\text{пл}} = -157.4^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -40.85^\circ\text{C}$) – ионная жидкость (тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия $T_{\text{пл}} = -82^\circ\text{C}$). Концентрация ионной жидкости составляла 1 и 2 М. Для измерений при повышенных температурах ячейка нагревалась с помощью программируемого ленточного нагревателя до нужных значений температур с одновременным контролем и регистрацией давления. Для измерений при пониженных температурах ячейка помещалась в криотермостат и охлаждалась с помощью жидкого азота. Значения ёмкости рассчитывали по данным вольт-амперометрии. Вольт-амперограммы снимались с помощью потенциостата-гальваностата Р-20Х8 фирмы «Элинс» (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фреон является неполярным растворителем, диэлектрическая постоянная фреона не превышает 2.5. Несмотря на это, такая соль как ионная жидкость, имеющая огромные катионы, вполне растворяется в фреоне, во всяком случае возможно создание растворов с концентрацией до 2 М.

На рис. 1 приведена циклическая вольт-амперограмма, полученная в 2 М растворе ионной жидкости в фреоне при температуре -140°C и скорости развертки напряжения 1 В/с. Этот рисунок дает представление о довольно широком окне электрохимической стабильности и показывает, что в рабочем диапазоне развертки напряжения, принятом в последующих измерениях, ± 0.5 В, никакие фарадеевские процессы на углеродных электродах не протекают. Такой же вывод можно было сделать из аналогичных измерений, проведенных при более высоких температурах.

Рис. 2 демонстрирует циклические вольт-амперограммы, полученные при наи-

более высокой из исследованных температур, $+130^{\circ}\text{C}$. Форма этих вольтамперограмм

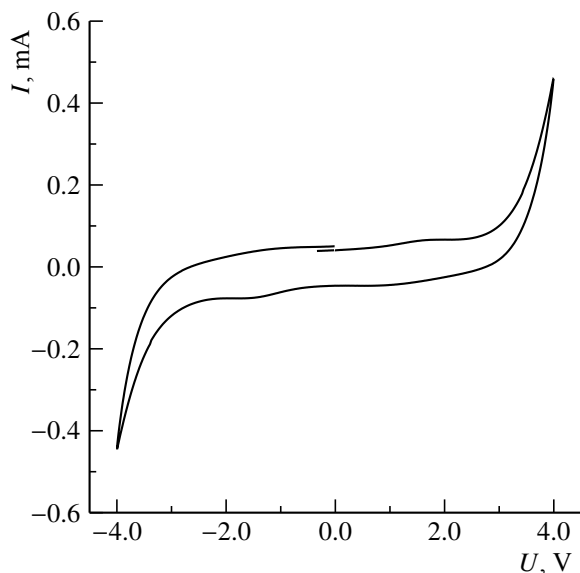


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма в 2 М растворе при температуре -140°C и скорости развертки напряжений 1 В/с, снятая в широком интервале напряжений

Fig. 1. The cyclic voltammogram in 2 M solution taken in a wide voltage range at the temperature -140°C and at voltage scan rate 1 V/s

типична для систем, обладающих как ёмкостными, так и резистивными свойствами.

В идеальном случае, когда эквивалентная схема суперконденсатора состоит из одного элемента – ёмкости, циклическая вольтамперограмма представляет собой прямоугольник, симметричный относительно оси напряжения. В другом крайнем случае, когда эквивалентная схема состоит из одного сопротивления, циклическая вольтамперограмма представляет собой одну прямую линию с наклоном, соответствующим этому сопротивлению. В общем случае, когда система проявляет как ёмкостные, так и резистивные свойства, циклическая вольтамперограмма принимает чечевицеобразную форму (иногда говорят «форму рыбки») с тем или иным наклоном к оси абсцисс. Конкретный вид вольтамперограммы в этих случаях определяется соотношением четырех параметров – сопротивления R , ёмкости C , скорости развертки напряжения v и диапазона развертки напряжения U . Произведение RC является характерным временем. При $RC \ll U/v$ система проявляет ёмкостной, а при $RC \gg U/v$ – резистивный характер. Рис. 2 наглядно показывает изме-

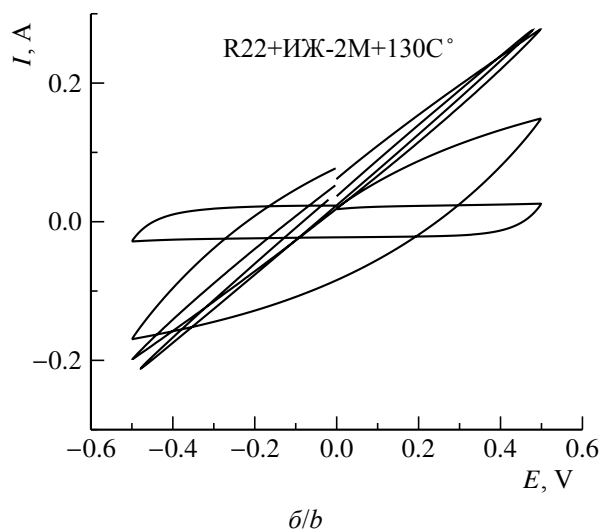
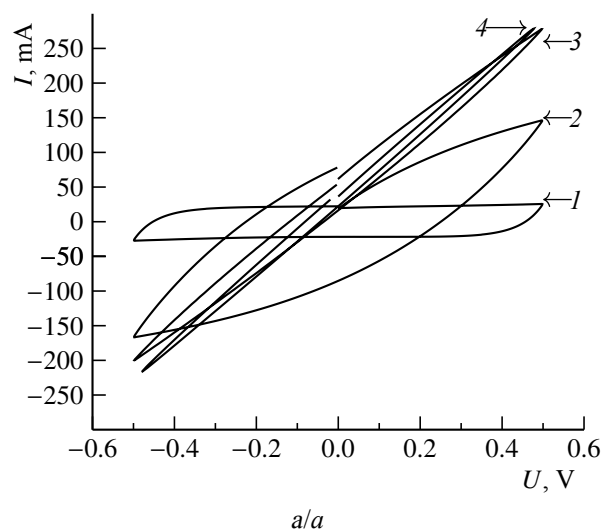


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные в 1 М растворе (а) и 2 М растворе (б) при температуре $+130^{\circ}\text{C}$ и скоростях развертки напряжений 10 мВ/с (1), 100 мВ/с (2), 1000 мВ/с (3) и 10 В/с (4)

Fig. 2. The cyclic voltammograms in 1 M (a) and 2 M (b) solutions taken at the temperature $+130^{\circ}\text{C}$ and at voltage scan rates 10 mV/s (1), 100 mV/s (2), 1000 mV/s (3) and 10 V/s (4)

нение характера вольтамперограмм при изменении одного параметра – скорости развертки напряжения. При минимальной скорости развертки напряжения суперконденсатор при температуре 130°C проявляет ёмкостной характер, с ростом скорости развертки напряжения (т. е. с уменьшением параметра U/v) все сильнее проявляется резистивный характер.

Как видно из сравнения рис. 2, а и 2, б, вольтамперограммы, полученные при температуре +130°C в 1 М и 2 М растворах ионной жидкости в фреоне, практически не различаются. По мере снижения температуры различие в характеристиках суперконденсатора с электролитами разной концентрации становится все более значительным.

На рис. 3 приведены циклические вольтамперограммы, полученные в 1 М растворе ионной жидкости в фреоне при минимальной скорости развертки напряжения 10 мВ/с.

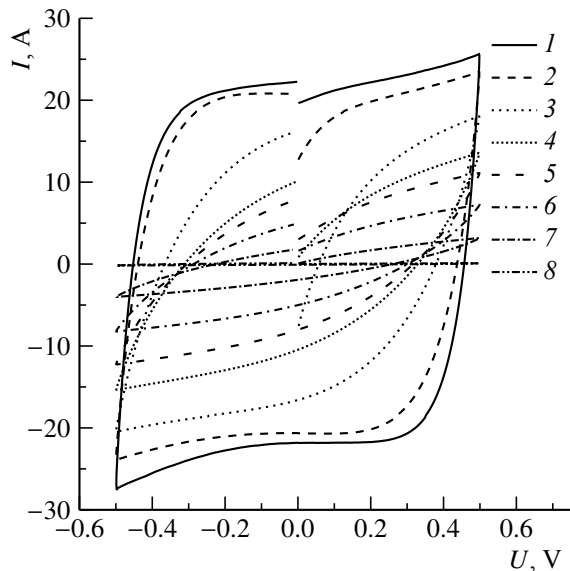


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы в 1 М растворе при скоростях развертки напряжения 10 мВ/с и температурах +130 (1), +90 (2), +50 (3), -40 (4), -60 (5), -80 (6), -100 (7) и -140°C (8)

Fig. 3. The cyclic voltammograms in 1 M solution at the voltage scan rate 10 mV/s and temperatures +130 (1), +90 (2), +50 (3), -40 (4), -60 (5), -80 (6), -100 (7) and -140°C (8)

При температурах +90 и +130°C форма вольтамперограмм близка к идеальной для чистой ёмкости, что позволяет оценить ёмкость суперконденсатора. В данном случае она близка к 2 Ф, а поскольку суперконденсатор составлен из идентичных электродов, ёмкость каждого электрода составляет около 4 Ф. С учетом массы электродов это соответствует удельной ёмкости порядка 100 Ф/г или около 6 мкФ/см². При снижении температуры форма вольтамперограмм искажается, и оценить из них значение ёмкости нельзя. Ясно, однако, что при снижении температуры ёмкость должна уменьшаться, во-первых, из-за снижения ёмкости ионного двойного слоя (что экспериментально показано в работах [12, 13]) и, во-вторых, из-за замедления редокс-превращений поверхностных групп на углероде, определяющих псевдоёмкость.

На рис. 4, 5 приведены циклические вольтамперограммы, полученные в 2 М рас-

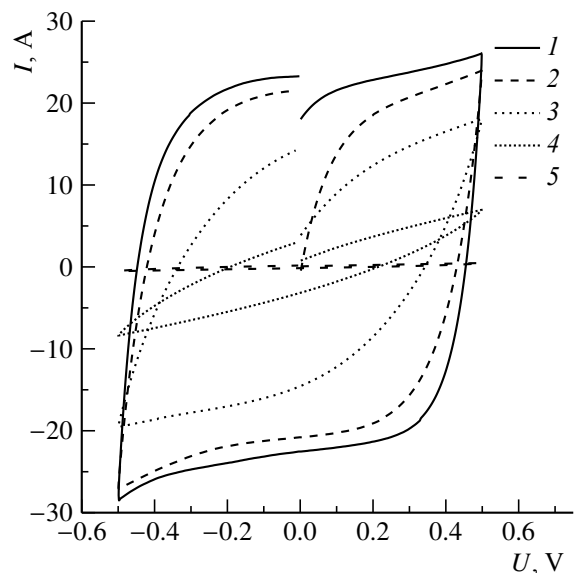


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы в 2 М растворе при скоростях развертки напряжения 10 мВ/с и температурах +130 (1), +90 (2), +50 (3), +20 (4) и -60°C (5)

Fig. 4. The cyclic voltammograms in 2 M solution at the voltage scan rate 10 mV/s and temperatures +130 (1), +90 (2), +50 (3), +20 (4) and -60°C (5)

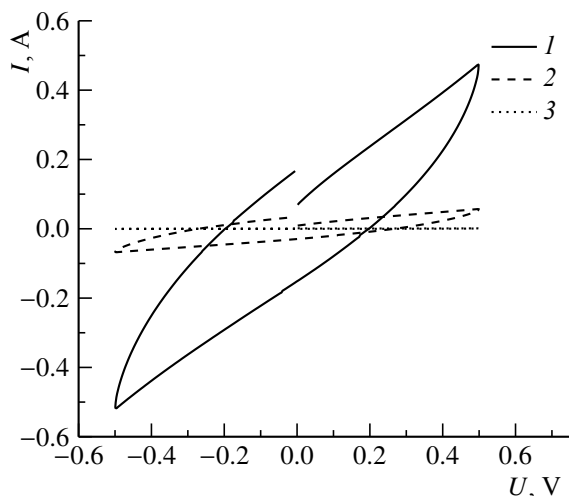


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы в 2 М растворе при скоростях развертки напряжения 10 мВ/с и температурах -60 (1), -80 (2) и -100°C (3)

Fig. 5. The cyclic voltammograms in 2 M solution at the voltage scan rate 10 mV/s and temperatures -60 (1), -80 (2) and -100°C (3)

творе ионной жидкости в фреоне при скорости развертки напряжения 10 мВ/с.

Циклические вольтамперограммы, полученные в 2 М растворе ионной жидкости в фреоне, гораздо сильнее изменяются с изменением температуры, чем полученные в 1 М растворе, поэтому эти данные представлены на двух рисунках с разным масштабом по оси ординат. Можно предполагать, что при низких температурах происходит частичный распад истинного раствора с образованием гетерогенной двухфазной системы.

Можно показать, что в простейшей системе из одного сопротивления и одной ёмкости значение сопротивления соответствует наклону вольтамперограммы в начальной точке. Такая простейшая система лишь приблизительно отражает реальную систему, а точная оценка наклона кривых в начальной точке тоже затруднительна, но даже с такими оговорками значение сопротивления во всех изученных системах было оценено, и их температурная зависимость приведена на рис. 6.

Даже с учетом приближенного характера оценки сопротивлений видно, что при

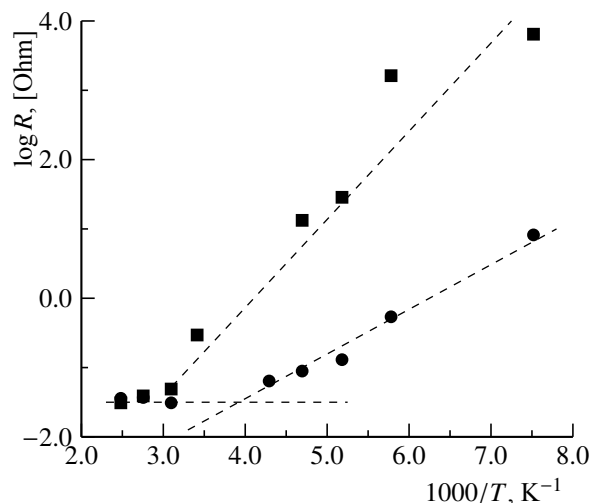


Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления суперконденсаторов с 1 М раствором (1) и 2 М раствором (2)

Fig. 6. The temperature dependence of resistivity for the supercapacitors with 1 M (1) and 2 M (2) solutions

температурах выше 50°C сопротивление практически не зависит от температуры. При более низких температурах температурная зависимость формально описывается уравнением Аррениуса с энергией активации 12.2 кДж/моль для 1 М раствора и 23.7 кДж/моль для 2 М раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые установлено, что использование раствора ионной жидкости в хладагенте (фреоне) в качестве электролита в симметричном суперконденсаторе позволяет расширить температурный интервал работоспособности суперконденсатора до $(-140 \div +130^{\circ}\text{C})$. В работе применен, в частности, 1 М раствор тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия в дифторхлорметане в качестве электролита и электроды из активированной углеродной ткани СН-900. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что с понижением температуры снижается ёмкостная составляющая и возрастает резистивная составляющая суперконденсатора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования РФ.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Ministry of
Science and Higher Education of Russian Federation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bagotsky V. S., Skundin A. M., Volkovich Yu. M. *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*. Wiley, 2015. 400 p.
2. Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices // *Journal of Energy Storage*. 2019. Vol. 21. P. 801–825.
3. Kumar Y., Rawal S., Joshi B., Hashmi S. A. Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors // *J. Solid State Electrochem.* 2019. Vol. 23. P. 667–692.
4. Liu C.-F., Liu Y.-C., Yi T.-Y., Hu C.-C. Carbon materials for high-voltage supercapacitors // *Carbon*. 2019. Vol. 145. P. 529–548.
5. Ciszewski M., Koszorek A., Radko T., Szatkowski P., Janas D. Review of the Selected Carbon-Based Materials for Symmetric Supercapacitor Application // *J. Electron. Mater.* 2019. Vol. 48. P. 717–744.
6. Xie S., Liu S., Cheng P. F., Lu X. Recent Advances toward Achieving High-Performance Carbon-Fiber Materials for Supercapacitors // *ChemElectroChem*. 2018. Vol. 5. P. 571–582.
7. Salanne M. Ionic Liquids for Supercapacitor Applications // *Top. Cur. Chem.* 2017. Vol. 375. Article № 63.
8. McEwen A. B., Ngo H. L., LeCompte K., Goldman J. L. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. P. 1687–1695.
9. Tee E., Tallo I., Thomberg T., Jänes A., Lust E. Supercapacitors Based on Activated Silicon Carbide-Derived Carbon Materials and Ionic Liquid // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163. P. A1317–A1325.
10. Sato T., Masuda G., Takagi K. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 3603–3611.
11. Balducci A., Bardi U., Caporali S., Mastragostino M., Soavi F. Ionic liquids for hybrid supercapacitors // *Electrochem. Comm.* 2004. Vol. 6. P. 566–570.
12. Dinan T., Stimming U. Temperature and Frequency Dependence of the Double Layer Capacity on Gold in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ // *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. P. 2662–2663.
13. Hamelin A., Röttgermann S., Schmickler W. The Double Layer of Single Crystal Gold Electrodes in Liquid and Solid $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ // *J. Electroanal. Chem.* 1987. Vol. 230. P. 281–287.

REFERENCES

1. Bagotsky V. S., Skundin A. M., Volkovich Yu. M. *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*. Wiley, 2015. 400 p.
2. Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, 2019, vol. 21, pp. 801–825.
3. Kumar Y., Rawal S., Joshi B., Hashmi S. A. Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors. *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, pp. 667–692.
4. Liu C.-F., Liu Y.-C., Yi T.-Y., Hu C.-C. Carbon materials for high-voltage supercapacitors. *Carbon*, 2019, vol. 145, pp. 529–548.
5. Ciszewski M., Koszorek A., Radko T., Szatkowski P., Janas D. Review of the Selected Carbon-Based Materials for Symmetric Supercapacitor Application. *J. Electron. Mater.*, 2019, vol. 48, pp. 717–744.
6. Xie S., Liu S., Cheng P. F., Lu X. Recent Advances toward Achieving High-Performance Carbon-Fiber Materials for Supercapacitors. *ChemElectroChem.*, 2018, vol. 5, pp. 571–582.
7. Salanne M. Ionic Liquids for Supercapacitor Applications. *Top. Cur. Chem.*, 2017, vol. 375, Article no. 63.
8. McEwen A. B., Ngo H. L., LeCompte K., Goldman J. L. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, pp. 1687–1695.
9. Tee E., Tallo I., Thomberg T., Jänes A., Lust E. Supercapacitors Based on Activated Silicon Carbide-Derived Carbon Materials and Ionic Liquid. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, pp. A1317–A1325.
10. Sato T., Masuda G., Takagi K. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 3603–3611.
11. Balducci A., Bardi U., Caporali S., Mastragostino M., Soavi F. Ionic liquids for hybrid

supercapacitors. *Electrochem. Comm.*, 2004, vol. 6, pp. 566–570.

12. Dinan T., Stimming U. Temperature and Frequency Dependence of the Double Layer Capacity on Gold in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 133, pp. 2662–2663.

13. Hamelin A., Röttgermann S., Schmickler W. The Double Layer of Single Crystal Gold Electrodes in Liquid and Solid $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1987, vol. 230, pp. 281–287.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Грызлов Дмитрий Юрьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(926)211-20-79, e-mail: w6u2008@yandex.ru

Кулова Татьяна Львовна – доктор химических наук, заведующая лабораторией процессов в химических источниках тока, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(910)444-92-87, e-mail: tkulova@mail.ru

Скундин Александр Мордухаевич – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(910)415-43-37, e-mail: askundin@mail.ru

Андреев Владимир Николаевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией электрокатализа, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(916)588-72-38, e-mail: vandr@phyche.ac.ru

Мельников Валерий Павлович – кандидат химических наук, заместитель руководителя отдела полимеров и композиционных материалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук (ИХФ РАН), г. Москва. Служебный телефон: 8(903)286-76-93, e-mail: melnikov@chph.ras.ru

Калиниченко Валерий Николаевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук (ИХФ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(915)325-07-40, e-mail: kalinval47@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Грызлов Д. Ю., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Андреев В. Н., Мельников В. П., Калиниченко В. Н. Двойнослойный суперконденсатор для широкого интервала температур // *Электрохимическая энергетика*. 2019. Т. 19, № 3. С. 141–147. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-141-147>

For citation

Gryzlov D. Yu., Kulova T. L., Skundin A. M., Andreev V. N., Mel'nikov V. P., Kalinichenko V. N. A Double Layer Supercapacitor for Wide Temperature Range. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 141–147 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-141-147>

УДК 544.65+621.355.9

МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ТИТАНАТА НАТРИЯ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ

А. А. Кузьмина¹, Ю. О. Кудряшова^{1,2}, Т. Л. Кулова¹, А. М. Скундин¹✉, А. А. Чеканников³

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

²Национальный исследовательский университет (МЭИ)
Россия, 111250, Москва, Красноказарменная, 14

³Сколковский Институт науки и технологий
Россия, 121205, Москва, Нобеля, 3

✉ E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию: 09.04.2019 / Принята: 05.05.2019 / Опубликовано онлайн: 20.09.2019

Методами гальваностатического циклирования и электрохимической импедансной спектроскопии изучены процессы деградации при циклировании электродов из титаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Скорость деградации уменьшается от цикла к циклу по мере циклирования, а также при повышении тока циклирования. Сделан вывод, что основной причиной деградации является постепенное восстановление электролита с образованием нерастворимых продуктов (SEI).

Ключевые слова: натрий-ионный аккумулятор, титанат натрия, деградация, циклирование, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Degradation Mechanism of Electrodes from Sodium Titanate at Cycling

Anna A. Kuz'mina¹, <http://orcid.org/0000-0002-4748-9128>, nyurka_92@mail.ru

Yuliya O. Kudryashova^{1,2}, <http://orcid.org/0000-0002-9572-1948>, yulia.kudryashova@mail.ru

Tat'yana L. Kulova¹, <http://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Aleksandr M. Skundin¹✉, <http://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Andrei A. Chekannikov³, <http://orcid.org/0000-0002-1142-6467>, andrey.chekannikov@gmail.com

¹A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31 Leninsky Prosp., Moscow 119071, Russia

²National Research University "Moscow Power Engineering Institute"
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia

³Institute of Science and Technologies
3 Nobel' St., Moscow 121205, Russia

Received: 09 April 2019 / Accepted: 05 May 2019 / Published online: 20 September 2019

Degradation of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -based electrodes is studied by galvanostatic as well as electrochemical impedance spectroscopy methods. The rate of degradation was shown to decrease from cycle to cycle as the cycling progresses and also as the cycling current increases. It was concluded that the main reason of degradation is the gradual an electrolyte reduction with the formation of insoluble products (SEI).

Keywords: sodium-ion battery, sodium titanate, degradation, cycling, electrochemical impedance spectroscopy.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-148-156>

ВВЕДЕНИЕ

Титанат натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ представляет собой весьма перспективный материал

для отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов [1–22]. Большим преимуществом этого материала является то, что его рабочий потенциал близок к равно-

весному потенциалу натриевого электрода, что выгодно отличает его от титаната лития. Подобно титанату лития, титанат натрия при обратимом циклировании остается в виде двухфазной системы, что обеспечивает его структурную устойчивость. Несмотря на большое число исследований, посвященных этому материалу, его электродные характеристики изучены недостаточно. Во многих работах отмечается, что при циклировании электродов на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ наблюдается заметная деградация (снижение разрядной ёмкости по мере циклирования), но количественные данные об этом явлении крайне противоречивы. Так, например, по данным [3], скорость деградации составляет около 0.3% за цикл, по данным [4, 7] – около 0.5% за цикл, а по данным [6] – около 5% за цикл. Во многих работах отмечается, что скорость деградации изменяется (обычно снижается) в процессе циклирования и сильно зависит от тока циклирования, от природы электролита, от природы связующего и других факторов. Во многих случаях основной причиной деградации считают расходование заряда на побочные процессы, в частности на образование пассивной пленки (solid electrolyte interphase, SEI) за счет восстановления электролита, но не исключаются также и процессы, связанные со структурными изменениями.

Настоящая работа посвящена определению основных причин деградации электродов на основе титаната натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композит титаната натрия с углеродом был синтезирован цитратным методом так же, как в работе [22]. Стехиометрические количества тетрабутилтитаната (тетрабутоксититана $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$, «Alfa Aesar», США) и безводного карбоната натрия («Sigma-Aldrich», США) растворяли в 10%-ном растворе HNO_3 в этаноле и затем добавляли туда раствор лимонной кислоты как источника углерода. Молярное отношение лимонной кислоты к титану составляло 4 : 1. Эту смесь нагревали до температуры 95°C и за-

тем подвергали термообработке при температуре 250°C . Получившийся материал перетирали в агатовой ступке и отжигали на воздухе при температуре 800°C .

Рабочие электроды изготавливали по стандартной намазной технологии. В качестве токоотвода использовали сетку из нержавеющей стали. Активную массу готовили смешением порошка титаната натрия (80 мас.%), сажи (15 мас.%, «Timcal», Бельгия) и поливинилиденфторида (5 мас.%, «Aldrich», США) предварительно растворенного в N-метилпирролидоне («Aldrich», США). Количество активного вещества на электроде составляло 4.0–4.5 mg/cm^2 . Электроды прессовали давлением $1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ с последующей сушкой под вакуумом при температуре 120°C . Электрохимические измерения проводили в трехэлектродных герметичных ячейках с натриевым вспомогательным и натриевым электродом сравнения. Ячейки собирали и заполняли электролитом в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона (ОАО «Спектроскопические системы», Россия). В качестве электролита использовали 1 М NaClO_4 в смеси этиленкарбонат-пропиленкарбонат (1 : 1) (все компоненты электролита имели квалификацию «extra dry» и были приобретены в «Aldrich»). Содержание воды в электролите не превышало 20 ppm. В качестве сепаратора использовали нетканый полипропилен толщиной 15 мкм (НПО «Уфим», Россия).

Гальваностатическое тестирование электрохимических ячеек проводили с помощью компьютеризированного стенда (ЗАО «Бустер», Россия). Во всех случаях ток заряда был равен току разряда. Спектры электрохимического импеданса регистрировали с использованием частотного анализатора Solartron 1255 и потенциостата Solartron 1286 («Solartron», Великобритания) в диапазоне частот от 100 кГц до 10 МГц. Амплитуда осцилляций составляла при этом $\pm 10 \text{ mV}$. Элементы эквивалентной схемы рассчитывали с использованием пакета программ Zplot® («Scribner

Associates», США). Импедансные измерения проводили при потенциале 20 мВ, т. е. при почти максимальной степени натрирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гальваностатические измерения

На рис. 1 показаны гальваностатические зарядные и разрядные кривые при плотности тока 20 мА/г.

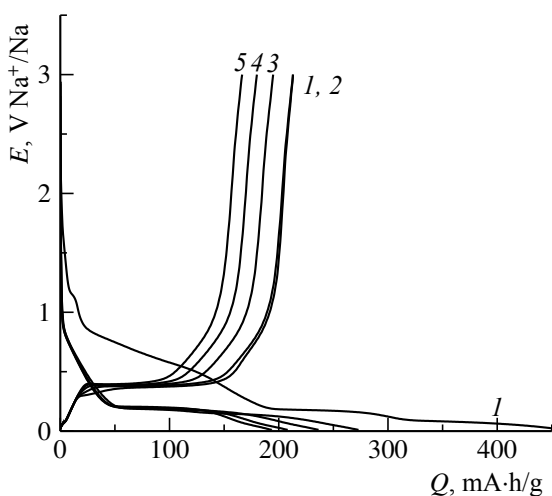


Рис. 1. Зарядные и разрядные гальваностатические кривые первых пяти циклов, полученные при плотности тока 20 мА/г. Номера циклов показаны около кривых

Fig. 1. Charge-discharge galvanostatic curves for the initial five cycles taken at 20 mA/g. Cycles numbers are written near curves

Вид гальваностатических кривых и их изменение по мере циклирования качественно соответствуют данным, приведенным в самой первой статье по электродным характеристикам $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [2] и в работах [4–6, 11, 13]. При первой катодной поляризации отмечается большое количество электричества в области потенциалов от 1.2 до 0.2 В (около 180 мА·ч/г), соответствующее необратимой ёмкости первого цикла, которую многие исследователи соотносят с восстановлением электролита с образованием SEI. На последующих циклах на катодных кривых также отмечается небольшой ниспадающий участок

при потенциалах от 0.8 до 0.2 В, который также может быть приписан образованию SEI. Следует подчеркнуть, что в отличие от SEI в литиевых электрохимических системах, SEI, образованная на электродах на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, способна частично окисляться (разрушаться) при анодной поляризации [5, 17]. Хотя в некоторых работах (например, [2, 4]) принимается, что восстановление электролита с образованием SEI происходит исключительно на поверхности углеродной электропроводной добавки, это положение опровергается результатами работы [9], в которой образование SEI зарегистрировано на электродах, не содержащих углеродной добавки.

На анодных кривых (см. рис. 1) отмечается участок, близкий к горизонтальному, наличие которого принимается за доказательство двухфазного механизма. Длина этого участка на анодных кривых меньше, чем на соответствующих катодных кривых, и снижается по мере циклирования, причём снижается не только абсолютная длина горизонтального участка, но и его доля в общей анодной ёмкости, которая для 2-, 3-, 4- и 5-го циклов составляет 51.5, 46.2, 40.8 и 36.7% соответственно. Такая эволюция разрядных кривых свидетельствует о том, что двухфазный процесс может протекать только в условиях, близких к равновесным. В реальности нельзя исключить образования неравновесных твердых растворов. Кроме того, описанные результаты показывают, что деградацию электродов на основе титаната натрия нельзя свести только к образованию SEI, поскольку потенциалы при введении и экстракции натрия остаются одинаковыми.

Характерно, что изменение ёмкости по мере циклирования наиболее сильно проявляется при малом токе, а при росте тока скорость деградации уменьшается. Количественно изменение ёмкости по мере циклирования с разными токами показано на рис. 2. Видно, что с определенным приближением скорость деградации на отрезках по 5 циклов сохраняется постоян-

ной. Для плотностей тока 20, 100, 200 и 400 мА/г эта скорость составляет 5.9, 1.5, 0.36 и 0.30% за цикл, а при еще больших токах деградация, оцененная по первым пяти циклам, практически отсутствует.

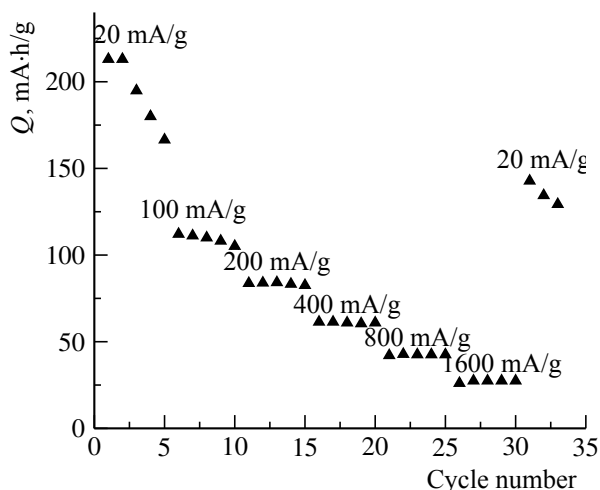


Рис. 2. Изменение анодной (разрядной) ёмкости по мере циклирования. Плотности тока указаны на рисунке

Fig. 2. Anodic (discharge) capacity variation at cycling. Current densities are noted

После проведения измерений при плотности тока 1600 мА/г были вновь проведены измерения при плотности тока 20 мА/г. Значения удельной разрядной ёмкости на таком «состаренном» электроде были меньше, чем в самом начале циклирования, и составили 142, 134 и 129 мА·ч/г на 1-, 2- и 3-м циклах. Следовательно, при возвращении на малые плотности тока скорость деградации вновь увеличилась и составила 4.7% за цикл.

Более подробно характер деградации при циклировании виден на рис. 3, где приведены данные о более длительных экспериментах с постоянной плотностью тока 20, 800 и 1600 мА/г.

Видно, что скорость деградации по мере циклирования при более высоких плотностях тока намного превышает скорость деградации при малой плотности тока. Кроме того, деградация при малой плотности тока заметно замедляется по мере циклирования в начальный период. Качественно такой же характер изменения скорости дегра-

дации по мере циклирования отмечен в работах [9, 12, 19].

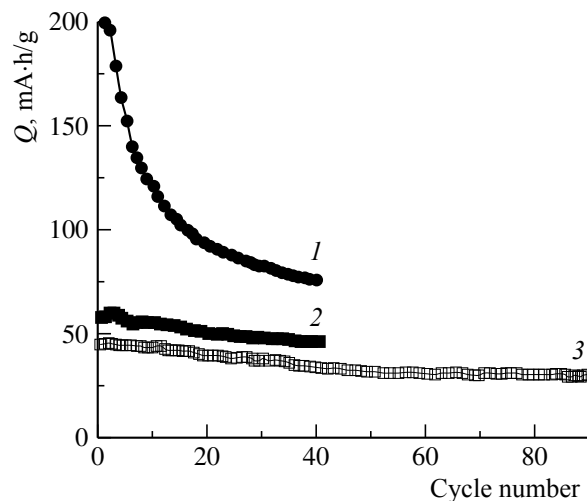


Рис. 3. Изменение разрядной ёмкости по мере циклирования с плотностями тока 20 (1), 800 (2) и 1600 мА/г (3)

Fig. 3. Variation of discharge capacity upon cycling with current densities 20 (1), 800 (2) and 1600 mA/g (3)

С определенным приближением можно считать, что потеря ёмкости на каждом цикле пропорциональна ёмкости, в таком случае уменьшение ёмкости по мере циклирования (деградация) может быть описано простой рекуррентной формулой

$$Q_{n+1} = (1 - \alpha)Q_n, \quad (1)$$

где n – номер цикла.

Для простоты можно заменить приращение $\Delta Q/\Delta n$ производной dQ/dn , в таком случае уравнение для зависимости скорости деградации от номера цикла имеет вид

$$dQ/dn = -\alpha Q, \quad (2)$$

а после интегрирования

$$Q = Q_0 \exp(-\alpha n), \quad (3)$$

где Q_0 – начальная ёмкость (формально при $n = 0$).

Сравнение рассчитанных таким образом значений ёмкости с экспериментальными, взятыми из рис. 3, приведено на рис. 4.

Для циклирования с плотностью тока 20 мА/г на рис. 4 приведены две расчетные линии для начального периода циклирования ($n < 12$) и для установившегося режима

($n > 20$). Для первого участка при расчете принято $Q_0 = 220$ мА·ч/г, $\alpha = 0.065$, для второго участка – $Q_0 = 108$ мА·ч/г, $\alpha = 0.0079$.

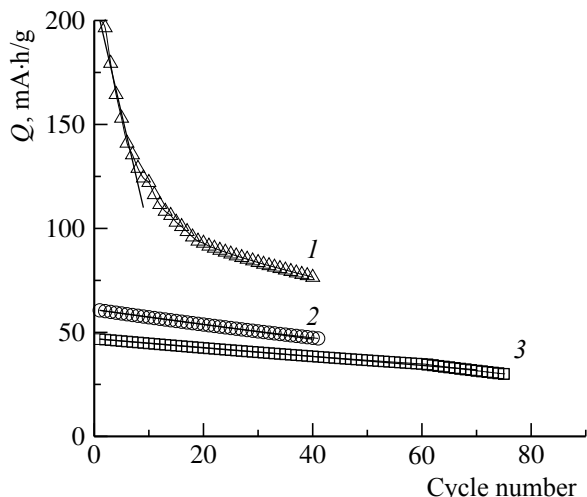


Рис. 4. Сравнение рассчитанных значений ёмкости (сплошные линии) с экспериментальными (отдельные значки) для циклирования с плотностями тока 20 (1), 800 (2) и 1600 мА/г (3)

Fig. 4. The comparison of calculated capacities (solid lines) with experimental values (individual signs) for the cycling with current densities 20 (1), 800 (2) and 1600 mA/g (3)

Относительно большая скорость деградации на начальном участке циклирования с малыми плотностями тока, т. е. с большой длительностью циклов, скорее всего связана с интенсивным протеканием необратимых процессов и образованием SEI.

Электрохимическая импедансная спектроскопия

На рис. 5 представлены спектры импеданса, зарегистрированные при потенциале 20 мВ, т. е. практически при максимальной степени нитрирования титаната натрия.

По мере циклирования происходит изменение формы годографа импеданса. Вид годографов импеданса на разных циклах позволил предложить обобщенную эквивалентную схему, аналогичную эквивалентной схеме, предложенной в [23], состоящую из четырех последовательных звеньев (рис. 6).

Первое звено эквивалентной схемы – R_0 – сопротивление электролита и другие омические сопротивления, не входящие в двойные электрические слои и диффузионные области. Второе звено эквивалентной схемы – параллельная комбинация сопротивления R_1 , ёмкости C_1 и элемента BW . Это звено отвечает высокочастотной окружности на годографе импеданса. Третье звено эквивалентной схемы – параллельная комбинация сопротивления R_2 и C_2 . Четвертое звено эквивалентной схемы – последовательное соединение интеркаляционной ёмкости C_3 и элемента Варбурга W . Это звено соответствует низкочастотной части годографа импеданса.

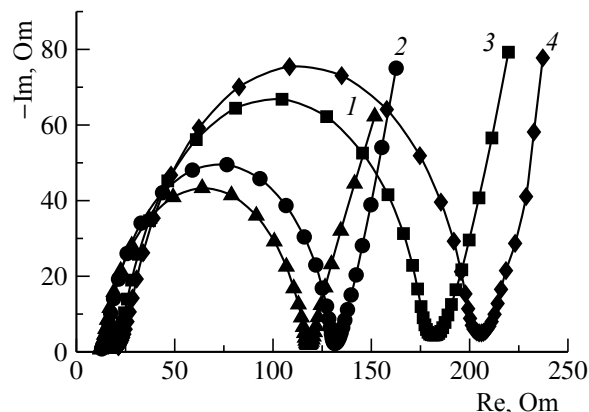


Рис. 5. Спектры импеданса $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ после 1 (1), 2 (2), 10 (3) и 40 (4) циклов

Fig. 5. Impedance spectra of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ after 1 (1), 2 (2), 10 (3) and 40 (4) cycles

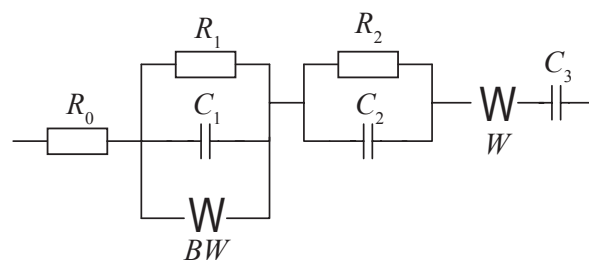


Рис. 6. Эквивалентная схема электрода натрий-ионного аккумулятора.

Fig. 6. The equivalent circuit of sodium-ion-battery-electrode

Второе звено эквивалентной схемы может быть приписано прохождению заряда через SEI. Третье звено отражает процесс

переноса заряда и ёмкость двойного электрического слоя. Наконец, четвертое звено эквивалентной схемы отражает твердофазную диффузию лития в титанате натрия.

На рис. 7 показано, как изменяются отдельные элементы эквивалентной схемы по мере циклирования.

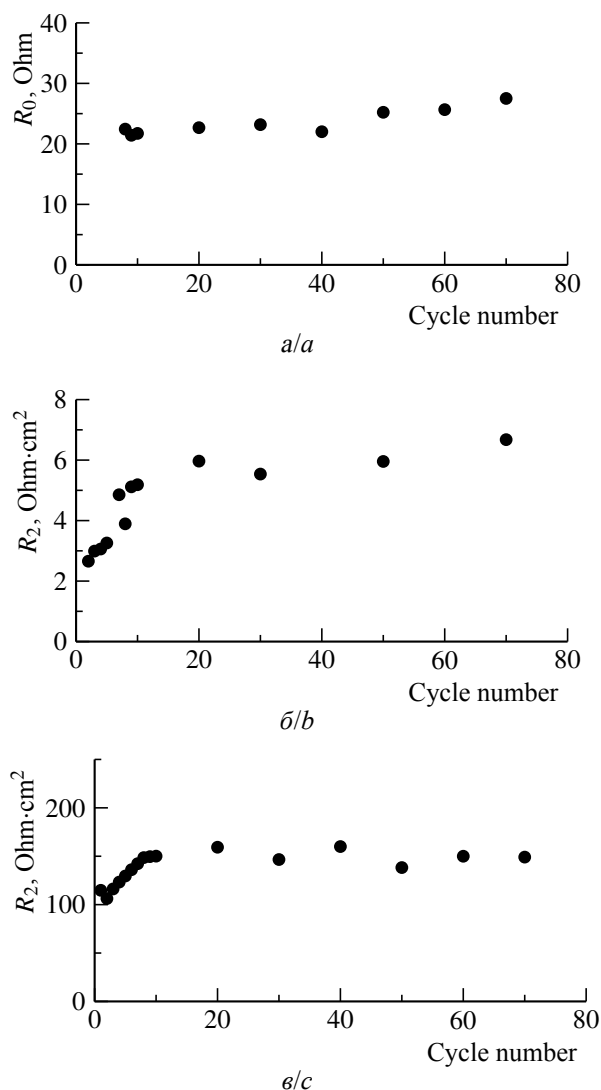


Рис. 7. Изменение резистивных элементов эквивалентной схемы по мере циклирования

Fig. 7. Variations of resistive elements of the equivalent circuit upon cycling

Видно, что все резистивные элементы эквивалентной схемы возрастают при цик-

лировании, причём этот рост особенно резко выражен в первый период циклирования (первые 10–15 циклов). Этот эффект хорошо коррелирует с усиленной деградацией в начале циклирования (см. рис. 3). Рост элемента R_0 обусловлен образованием SEI в порах титаната натрия и углеродной компоненты, уменьшением сечения жидкого электролита в порах, а также ростом сопротивления ионному току, поскольку удельное сопротивление материала SEI намного превышает удельное сопротивление жидкого электролита. К 10–15 циклам основная часть поверхности активного материала покрывается пассивной пленкой (SEI) и дальнейшее восстановление электролита замедляется. Именно образование SEI ответственно и за резкий рост сопротивления переноса заряда R_2 . Увеличение сопротивления пассивной пленки может быть связано не только с увеличением ее толщины, но также и с изменением ее состава, а именно соотношением органических и неорганических солей лития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано циклирование электродов из титаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, синтезированного золь-гель методом. На основании результатов длительного гальваностатического циклирования установлено, что по мере циклирования происходит снижение разрядной ёмкости (т. е. имеет место деградация), причем скорость деградации уменьшается по мере циклирования и при повышении тока. Основываясь на данных спектроскопии электрохимического импеданса, можно сделать вывод, что основной причиной деградации является постепенное восстановление электролита с образованием нерастворимых продуктов (SEI).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скундин А. М., Кулова Т. Л., Ярославцев А. Б. Натрий-ионные аккумуляторы (Обзор) // Электрохимия. 2018. Т. 54. С. 131–174.
2. Senguttuvan P., Rouse G., Seznec V., Tarascon J.-M., Palacin M. R., $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. P. 4109–4111.
3. Zhao L., Qi L., Wang H. Sodium titanate nanotube/graphite, an electric energy storage device using Na^+ -based organic electrolytes // J. Power Sources. 2013. Vol. 242. P. 597–603.
4. Rudola A., Saravanan K., Masona C. W., Balaya P. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: an intercalation based anode for sodium-ion battery applications // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1. P. 2653–2662.
5. Pan H., Lu X., Yu X., Hu Y.-S., Li H., Yang X.-Q., Chen L. Sodium storage and transport properties in layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ for room-temperature sodium-ion batteries // Adv. Energy Mater. 2013. Vol. 3. P. 1186–1194.
6. Wang W., Yu C., Liu Y., Hou J., Zhu H., Jiao S. Single crystalline $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ rods as an anode material for sodium-ion batteries // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 1041–1044.
7. Zou W., Li J., Deng Q., Xue J., Dai X., Zhou A., Li J. Microspherical $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ prepared by spray-drying method as anode material for sodium-ion battery // Solid State Ionics. 2014. Vol. 262. P. 192–196.
8. Xu J., Ma C., Balasubramanian M., Meng Y. S. Understanding $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ as an ultra-low voltage anode material for a Na-ion battery // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. P. 12564–12567.
9. Zhang Y., Guo L., Yang S. Three-dimensional spider-web architecture assembled from $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes as a high performance anode for a sodium-ion battery // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. P. 14029–14032.
10. Rudola A., Sharma N., Balaya P. Introducing a 0.2 V sodium-ion battery anode: The $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ to $\text{Na}_{3-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ pathway // Electrochem. Commun. 2015. Vol. 61. P. 10–13.
11. Xie M., Wang K., Chen R., Li Li, Wu F. A facile route to synthesize sheet-like $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ with improved sodium storage properties // Chem. Res. in Chinese Univs. 2015. Vol. 31. P. 443–446.
12. Wang X., Li Y., Gao Y., Wang Z., Chen L. Additive-free sodium titanate nanotube array as advanced electrode for sodium ion batteries // Nano Energy. 2015. Vol. 13. P. 687–692.
13. Nava-Avenidaño J., Morales-García A., Ponrouch A., Rouse G., Frontera C., Senguttuvan P., Tarascon J.-M., Arroyo-de Dompablo M. E., Palacin M. R. Taking steps forward in understanding the electrochemical behavior of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3, № 44. P. 22280–22286.
14. Yan Z., Liu L., Shu H., Yang X., Wang H., Tan J., Zhou Q., Huang Z., Wang X. A tightly integrated sodium titanate-carbon composite as an anode material for rechargeable sodium ion batteries // J. Power Sources. 2015. Vol. 274. P. 8–14.
15. Zarrabeitia M., Castillo-Martínez E., Del Amo J. M. L., Eguía-Barrío A., Muñoz-Márquez M. Á., Rojo T., Casas-Cabanas M. Identification of the critical synthesis parameters for enhanced cycling stability of Na-ion anode material $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ // Acta Materialia. 2016. Vol. 104. P. 125–130.
16. Mukherjee S., Bates A., Schuppert N., Son B., Kim J. G., Choi J. S., Choi M. J., Lee D.-H., Kwon O., Jasinski J., Park S. A study of a novel Na ion battery and its anodic degradation using sodium rich prussian blue cathode coupled with different titanium based oxide anodes // J. Power Sources. 2015. Vol. 286. P. 276–289.
17. Muñoz-Márquez M. A., Zarrabeitia M., Castillo-Martínez E., Eguía-Barrío A., Rojo T., Casas-Cabanas M. Composition and evolution of the solid-electrolyte interphase in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ electrodes for Na-ion batteries: XPS and auger parameter analysis // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. Vol. 7. P. 7801–7808.
18. Liu J., Banis M. N., Xiao B., Sun Q., Lushington A., Li R., Guo J., Sham T.-K., Sun X. Atomically precise growth of sodium titanates as anode materials for high-rate and ultralong cycle-life sodium-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3. P. 24281–24288.
19. Xu Y., Bauer D., Lübke M., Ashton T. E., Zong Y., Darr J. A. High-power sodium titanate anodes; a comparison of lithium vs sodium-ion batteries // J. Power Sources. 2018. Vol. 408. P. 28–37.
20. Tran N.Q., Le T.A., Lee H. Ultralight and Flexible Sodium Titanate Nanowire Aerogel with Superior Sodium Storage // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6. P. 17495–17502.
21. Chen S., Pang Y., Liang J., Ding S. Red blood cell-like carbon hollow sphere anchored ultrathin $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanosheets as long cyclic and high rate-performance anodes for sodium-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6. P. 13164–13170.
22. Kulova T., Skundin A., Chekannikov A., Novikova S., Stenina I., Kudryashova Yu., Sinenko G. Study of sodium-ion battery based on sodium vanadium phosphate and sodium titanate at low temperatures // Intern. J. Electrochem. Sci. 2019. Vol. 14. P. 1451–1460.
23. Ivanishchev A., Churikov A., Ivanishcheva I., Ushakov A. Lithium diffusion in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based electrodes: a joint analysis of electrochemical impedance, cyclic voltammetry, pulse chronoamperometry, and chronopotentiometry data // Ionics. 2016. Vol. 22. P. 483–501.

REFERENCES

1. Skundin A. M., Kulova T. L., Yaroslavtsev A. B. Sodium-ion Batteries (a Review). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, vol. 54, pp. 113–152.
2. Senguttuvan P., Rouse G., Seznec V., Tarascon J.-M., Palacín M. R. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries. *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, pp. 4109–4111.
3. Zhao L., Qi L., Wang H. Sodium titanate nanotube/graphite, an electric energy storage device using Na^+ -based organic electrolytes. *J. Power Sources*, 2013, vol. 242, pp. 597–603.
4. Rudola A., Saravanan K., Masona C. W., Balaya P. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: an intercalation based anode for sodium-ion battery applications. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 2653–2662.
5. Pan H., Lu X., Yu X., Hu Y.-S., Li H., Yang X.-Q., Chen L. Sodium storage and transport properties in layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ for room-temperature sodium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, pp. 1186–1194.
6. Wang W., Yu C., Liu Y., Hou J., Zhu H., Jiao S. Single crystalline $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ rods as an anode material for sodium-ion batteries. *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, pp. 1041–1044.
7. Zou W., Li J., Deng Q., Xue J., Dai X., Zhou A., Li J. Microspherical $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ prepared by spray-drying method as anode material for sodium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 262, pp. 192–196.
8. Xu J., Ma C., Balasubramanian M., Meng Y. S. Understanding $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ as an ultra-low voltage anode material for a Na-ion battery. *Chem. Commun.*, 2014, vol. 50, pp. 12564–12567.
9. Zhang Y., Guo L., Yang S. Three-dimensional spider-web architecture assembled from $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes as a high performance anode for a sodium-ion battery. *Chem. Commun.*, 2014, vol. 50, pp. 14029–14032.
10. Rudola A., Sharma N., Balaya P. Introducing a 0.2V sodium-ion battery anode: The $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ to $\text{Na}_{3-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ pathway. *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 61, pp. 10–13.
11. Xie M., Wang K., Chen R. Li Li, Wu F. A facile route to synthesize sheet-like $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ with improved sodium storage properties. *Chem. Res. in Chinese Univs.*, 2015, vol. 31, pp. 443–446.
12. Wang X., Li Y., Gao Y., Wang Z., Chen L. Additive-free sodium titanate nanotube array as advanced electrode for sodium ion batteries. *Nano Energy*, 2015, vol. 13, pp. 687–692.
13. Nava-Avenda no J., Morales-García A., Ponrouch A., Rouse G., Frontera C., Senguttuvan P., Tarascon J.-M., Arroyo-de Dompablo M. E., Palacín M. R. Taking steps forward in understanding the electrochemical behavior of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 44, pp. 22280–22286.
14. Yan Z., Liu L., Shu H., Yang X., Wang H., Tan J., Zhou Q., Huang Z., Wang X. A tightly integrated sodium titanate-carbon composite as an anode material for rechargeable sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, pp. 8–14.
15. Zarrabeitia M. Castillo-Martínez E., Del Amo J. M. L., Eguía-Barrio A., Muñoz-Márquez M. Á., Rojo T., Casas-Cabanas M. Identification of the critical synthesis parameters for enhanced cycling stability of Na-ion anode material $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. *Acta Materialia*, 2016, vol. 104, pp. 125–130.
16. Mukherjee S., Bates A., Schuppert N., Son B., Kim J. G., Choi J. S., Choi M. J., Lee D.-H., Kwon O., Jasinski J., Park S. A study of a novel Na ion battery and its anodic degradation using sodium rich prussian blue cathode coupled with different titanium based oxide anodes. *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, pp. 276–289.
17. Muñoz-Márquez M. A., Zarrabeitia M., Castillo-Martínez E., Eguía-Barrio A., Rojo T., Casas-Cabanas M. Composition and evolution of the solid-electrolyte interphase in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ electrodes for Na-ion batteries: XPS and auger parameter analysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 7801–7808.
18. Liu J., Banis M. N., Xiao B., Sun Q., Lushington A., Li R., Guo J., Sham T.-K., Sun X. Atomically precise growth of sodium titanates as anode materials for high-rate and ultralong cycle-life sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 24281–24288.
19. Xu Y., Bauer D., Lübke M., Ashton T. E., Zong Y., Darr J. A. High-power sodium titanate anodes; a comparison of lithium vs sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2018, vol. 408, pp. 28–37.
20. Tran N. Q., Le T. A., Lee H. Ultralight and flexible sodium titanate nanowire aerogel with superior sodium storage. *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, pp. 17495–17502.
21. Chen S., Pang Y., Liang J., Ding S. Red blood cell-like carbon hollow sphere anchored ultrathin $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanosheets as long cyclic and high rate-performance anodes for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, pp. 13164–13170.
22. Kulova T., Skundin A., Chekannikov A., Novikova S., Stenina I., Kudryashova Yu., Sinenko G. Study of sodium-ion battery based on sodium vanadium phosphate and sodium titanate at low temperatures. *Intern. J. Electrochem. Sci.*, 2019, vol. 14, pp. 1451–1460.
23. Ivanishchev A., Churikov A., Ivanishcheva I., Ushakov A. Lithium diffusion in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based electrodes: a joint analysis of electrochemical impedance, cyclic voltammetry, pulse chronoamperometry, and chronopotentiometry data. *Ionics*, 2016, vol. 22, pp. 483–501.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузьмина Анна Александровна – аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(905)734-37-43, e-mail: nyurka_92@mail.ru

Кудряшова Юлия Олеговна – студент, Национальный исследовательский университет (МЭИ), г. Москва. Служебный телефон: +7(903)168-83-01, e-mail: yulia.kudryashova@mail.ru

Кулова Татьяна Львовна – доктор химических наук, заведующий лабораторией процессов в химических источниках тока, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(910)444-92-87, e-mail: tkulova@mail.ru

Скундин Александр Мордухаевич – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(910)415-43-37, e-mail: askundin@mail.ru

Чеканников Андрей Александрович – кандидат химических наук, научный сотрудник, Сколковский Институт науки и технологий, г. Москва. Служебный телефон: 8(985)158-99-07, e-mail: andrey.chekannikov@gmail.com

Библиографическое описание статьи

Кузьмина А. А., Кудряшова Ю. О., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Чеканников А. А. Механизм деградации электродов из титаната натрия при циклировании // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 3. С. 148–156. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-148-156>

For citation

Kuz'mina A. A., Kudryashova Yu. O., Kulova T. L., Skundin A. M., Chekannikov A. A. Degradation Mechanism of Electrodes from Sodium Titanate at Cycling. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 148–156 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-148-156>

УДК 620.193.46

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ИСТОЧНИКАХ ТОКА

С. А. Фатеев[✉], И. А. Пуцылов, С. Е. Смирнов

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет “МЭИ”»
111250, Россия, Москва, Красноказарменная, 14*

[✉] E-mail: serfat@list.ru

Поступила в редакцию: 09.04.2019 / Принята: 19.07.2019 / Опубликовано онлайн: 20.09.2019

Для создания надежного токосъема для фторуглеродных элементов с применением быстрозакаленных материалов изучено коррозионно-электрохимическое поведение микрокристаллического сплава АВ-86, а также аморфных сплавов $Ni_{81}P_{19}$ и $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ в электролите на основе γ -бутиролактона (ГБЛ) с целью выяснения возможности использования их в качестве токосъемов фторуглеродного катода. Высокая коррозионная стойкость и электропроводность аморфных материалов делают их перспективными для использования в качестве токосъемов источников тока. Все исследованные аморфные и микрокристаллические материалы удовлетворяют предъявляемым требованиям и могут быть рекомендованы для использования в качестве токосъема фторуглеродного катода. Наиболее технологичным и перспективным в настоящее время представляется сплав АВ-86, который, обладая высокой коррозионной стойкостью в ГБЛ, сваривается с другими элементами конструкции источников тока без разрушения.

Ключевые слова: аморфные металлы, фторированный углерод, фторуглеродно-литиевый элемент, γ -бутиролактон.

The Prospects of Use of the Fast-Tempered Materials in Current Sources

Sergey A. Fateev, <http://orcid.org/0000-0003-2553-9910>, serfat@list.ru
Ivan A. Putylov, <http://orcid.org/0000-0002-4905-9914>, putylov@yandex.ru
Sergey E. Smirnov, <http://orcid.org/0000-0002-5493-4197>, smirnovsy@mail.ru

*National Research University “Moscow Power Engineering Institute”
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia*

Received: 09 April 2019 / Accepted: 19 July 2019 / Published online: 20 September 2019

For the purpose of creation of a reliable current conductor for fluorocarbon-lithium cell with use of the fast-tempered materials the corrosion and electrochemical behavior of microcrystalline AV-86 alloy and also amorphous $Ni_{81}P_{19}$ and $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ alloys in electrolytes on a basis γ -butyrolactone (GBL) is studied. The high corrosion resistance and conductivity of amorphous materials do perspective their use as current conductor of current sources. The corrosion and electrochemical behavior of AV-86 alloy is investigated, and also amorphous $Ni_{81}P_{19}$ and $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ alloys in electrolytes on the basis of GBL for the purpose of clarification of a possibility of their use as current conductor of the fluorocarbon cathode. And now AV-86 alloy which, having high corrosion resistance in GBL, welding with other structural elements the power source without destruction is represented to the most technological perspective.

Keywords: amorphous metals, carbon monofluoride, fluorocarbon-lithium cell, γ -butyrolactone.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-157-165>

ВВЕДЕНИЕ

Среди существующих химических источников тока (ХИТ) наиболее совершенными и перспективными являются литиевые

системы, которые имеют высокие удельные энергетические характеристики и представляют интерес для электронной техники, медицины и военных нужд. Литиевые ХИТ с фторуглеродным катодом ($Li-CF_x$) отли-

чает стабильность по напряжению, наивысшие значения удельной ёмкости и энергии (861 А·ч/кг и 2000 Вт·ч/кг), отсутствие газовыделения, малый саморазряд (0.5%/год), высокая безопасность [1–4]. Одной из отличительных особенностей Li-CF_x элементов является высокая сохраняемость как при обычной температуре, так и при повышенной [5]. На этот параметр существенное влияние оказывает материал токосъемов электродов и состав используемого электролита [6, 7]. Создание таких источников потребовало поиска новых материалов и конструкторско-технологических решений при разработке коррозионно-стойких корпусов и токосъемов для электродов ХИТ. Для токосъема катодов рекомендовано использовать различные материалы: хромистые, молибденистые стали, графит, никель, алюминий, титан и др. [8, 9]. Однако вследствие ряда причин технологического и коррозионного поведения все упомянутые материалы требуют определенной защиты поверхности токосъема, находящегося в контакте с фтористым углеродом. А металлы группы железа при контакте с фтористым углеродом из-за смещения потенциала в анодную область подвергаются быстрому растворению [6]. И хотя при использовании титана с покрытием коллоидным графитом в качестве токосъема получены сравнительно высокие сроки хранения элементов, все же имеет место частичное отслоение графита и окисление титана с образованием запорного слоя [4, 5, 10, 11]. Это приводит к значительному провалу напряжения в первые часы разряда после длительного хранения.

Микросталлические и аморфные материалы (АМ), обладающие рядом уникальных свойств (высокая коррозионная стойкость, необычные электрические и механические свойства), находят возрастающее применение в различных областях техники. Технология изготовления АМ состоит в сверхбыстрой (> 10°С/с) закалке из жидкого состояния и позволяет получать необходимый материал в виде ленты, порошка или покрытия [12–14].

Возможность использования этих материалов в химических источниках тока определяется как их физико-химическими свойствами, так и особенностями технологии получения. Коррозионная стойкость кристаллических сплавов алюминия определяется наличием избыточных фаз, которые являются центрами локальной коррозии [15].

Высокая коррозионная стойкость и электропроводность АМ делают перспективными их использование в качестве токосъемов источников тока. Отмечается также увеличение площади контакта активной массы с токосъемом за счет аморфизации структуры последнего. В частности, при использовании в качестве токосъема алюминия или титана, как отмечалось выше, требуется дополнительная защита поверхности токосъема с целью увеличения срока службы ХИТ и удаления барьерных слоев. Надобность в такой операции отпадает при использовании микросталлических сплавов алюминия. В этом случае за счет присутствия в сплаве элементов, разрыхляющих барьерные слои, проводимость поверхностного слоя остается высокой, и в то же время при быстрой закалке достигается идеально однородное распределение этих элементов в матрице и по поверхности, что значительно повышает коррозионную стойкость сплава.

С целью создания надежного токосъема для фторуглеродных элементов с использованием быстрозакаленных материалов изучено коррозионно-электрохимическое поведение микросталлического алюминиевого сплава АВ-86 (состав, %: Si – 5.0, Al – 84, Cu – 4.0, Sn – 0.2, Mg – 3.0, Zn – 3.5, Pb – 0.3), а также аморфных сплавов Ni₈₁P₁₉ и Fe₇₀Cr₁₀P₁₃C₇ в электролите на основе γ -бутиролактона (ГБЛ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе были исследованы возможности использования в качестве коррозионностойкого материала для изготовления токосъема катода на основе фто-

рированного углерода быстрозакаленных микрокристаллических сплавов, полученных из отходов алюминиевого производства (вторичных силуминов), – АВ-86 и аморфных сплавов $Ni_{81}P_{19}$ и $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$. Для исследований использовали сплавы в виде ленточных образцов толщиной 15–50 мкм, которые готовили быстрой закалкой из жидкого состояния при частоте вращения закалочного барабана от 1000 до 4000 об./мин.

Электролит готовился из γ -бутиролактона после двойной вакуумной перегонки и очищенной и осушенной соли $LiBF_4$. Содержание воды в свежеприготовленном электролите, полученное методом кулонометрического титрования с применением реактива Фишера, не превышало 0.01 мас.%. Электрохимические измерения проводили в атмосфере азота потенциодинамическим методом со скоростью развертки потенциала 20 мВ/мин. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока. Потенциалы образцов измеряли относительно хлорсеребряного водного электрода сравнения. Скорость коррозии ($I_{кор}$) определяли экстраполяцией линейного участка поляризационных кривых на потенциал коррозии ($E_{кор}$).

Для аналитического определения скорости коррозии сплавов АВ-86 была опробована методика фотоколориметрического определения концентрации ионов Al^{3+} на фотоколориметре «Spocol» (ЗАО НПО «Технокон», Россия). Чувствительность метода составляет 0.2 мкг/мл, что выше чувствительности атомно-абсорбционной спектроскопии при сжигании пробы в пламени. Последнее обстоятельство играет принципиальную роль, поскольку скорости коррозии исследованных сплавов находятся на пределе чувствительности аналитических методов.

В связи с этим для прямого определения скорости коррозии использовали гравиметрический метод. Поскольку скорости коррозии исследованных материалов очень малы, взвешивание образцов проводили на чувствительных весах «Sartorius» («Minebea Intec», Германия) с точностью

± 3 мкг. Методика определения потери массы при коррозии состояла в следующем. Предварительно маркированный образец промывали бидистиллатом, подвергали ультразвуковой чистке в этиловом спирте, промокали фильтровальной бумагой и взвешивали. Затем на образцы наносили активную массу катода ($CF_x + C + \Phi 4D$), запаивали в полипропиленовый (100 мкм) сепаратор (марки 7Б) и помещали в рабочую среду электролита ГБЛ+1М $LiBF_4$. Предварительные испытания проводили в лабораторных условиях при комнатной температуре в бюксах, которые содержали следы кислорода (бюксы закрывали шлифом с применением вакуумной смазки). Окончательные результаты были получены после хранения образцов в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона и в присутствии металлического лития при температуре 80°C. Время выдержки образцов составляло 25 и 27 суток соответственно. После испытаний с образцов удаляли активную массу и сепаратор, тщательно промывали водой и спиртом и снова взвешивали.

Скорость коррозии (V) оценивали по формуле:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где Δm – изменение массы образца в процессе коррозии, г; S – площадь поверхности образца, m^2 , τ – время испытаний, ч.

Поверхность образцов до и после коррозионных испытаний исследовалась на рентгеновском микроанализаторе «Camebax» («Cameca», Франция) во вторичных электронах. Ускоряющее напряжение 30 кВ, ток $0.4 \cdot 10^{-7}$ А.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 приведены поляризационные характеристики сплавов АВ-86, полученных с разной скоростью закалки в водных растворах $NaClO_4$ и $LiBF_4$. Из приведенных данных следует, что в тетрафторборате скорость анодного и катодного процессов на несколько порядков выше, чем

в перхлорате. Известно [16], что это связано с кислотностью среды и природой аниона, а pH водных растворов тетрафторбората вследствие гидролиза соли близко к 2, в то время как для перхлората pH ~ 6. Значение pH варьировалось использованием HClO₄. Введение ацетата в раствор LiBF₄ сопровождается снижением скорости анодного растворения (см. рис. 2, кривая 3): его добавка в процессе гидролиза и электролиза при наложении поляризации влияет на уменьшение кислотности за счет образования OH⁻. Из сопоставления рис. 1 и рис. 2 видно также, что анион BF₄⁻ при постоянном значении pH заметно активизирует растворение металла (см. рис. 1, кривая 1 и рис. 2, кривая 4).

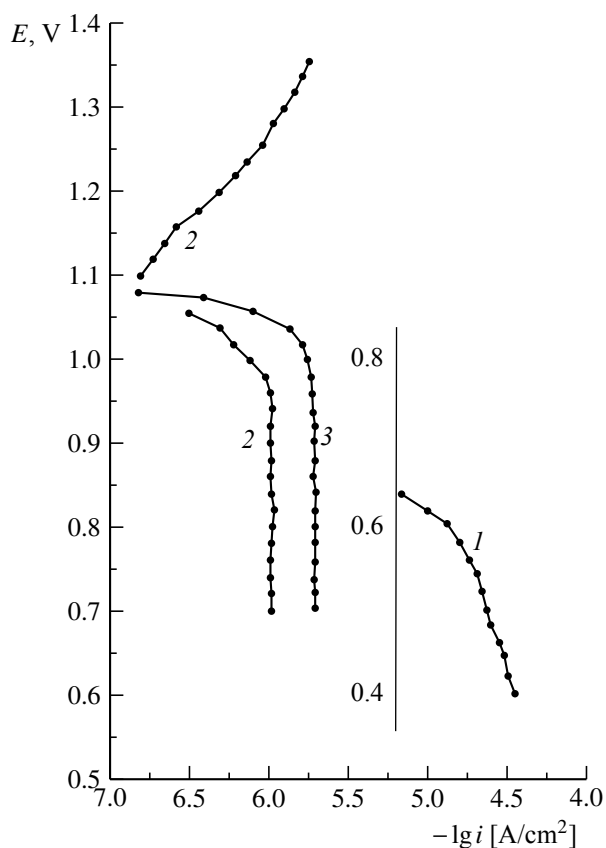


Рис. 1. Поляризационные кривые, измеренные на сплаве АВ-86 в 0,5М NaClO₄ при pH = 2,4 (1) и pH = 6 (2, 3). $n = 3000$ об./мин (1, 2), 4000 об./мин (3)

Fig. 1. The polarizing curves measured on AV-86 alloy in 0.5M of NaClO₄ at pH = 2.4 (1) and pH = 6 (2, 3). $n = 3000$ rpm (1, 2), 4000 rpm (3)

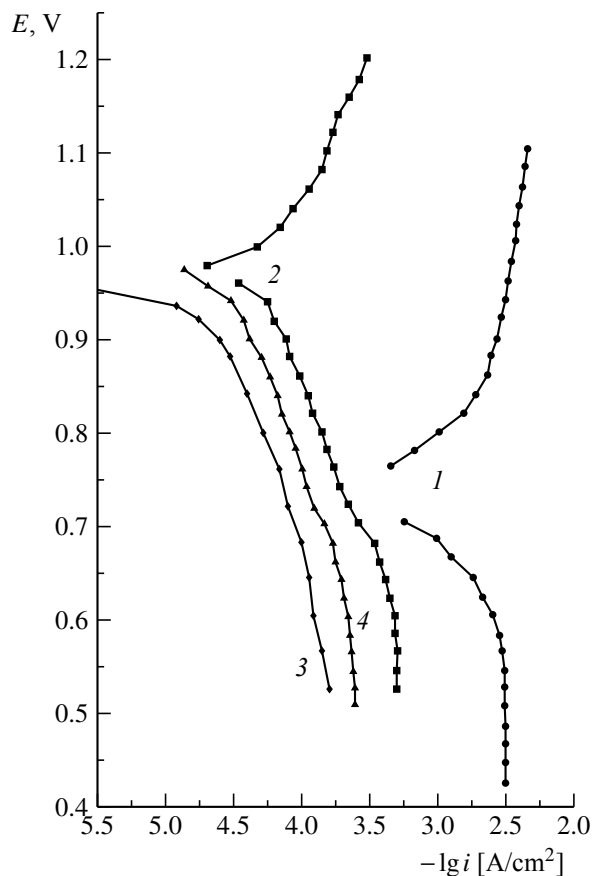


Рис. 2. Поляризационные кривые, измеренные на сплаве АВ-86 в 0,5М LiBF₄ при pH = 1,5 (1–3) и pH = 2,4 (4). Кривая 3 измерена в растворе с добавкой 0,1М CH₃COONa. $n = 3000$ об./мин (1, 4), 2500 об./мин (2, 3).

Fig. 2. The polarizing curves measured on AV-86 alloy in 0.5M of LiBF₄ at pH = 1.5 (1–3) and pH = 2.4 (4). The curve 3 is measured in solution with CH₃COONa additive 0.1M. $n = 3000$ rpm (1, 4), 2500 rpm (2, 3)

Следует также отметить, что в водных растворах LiBF₄ влияние скорости закалки сплава на ток анодного растворения (i_a) отличается от установленного для сплава АВ-86 в растворе с NaClO₄, где наблюдалось снижение скорости коррозии при увеличении скорости закалки от 3000 до 4000 об./мин.

При переходе от водных растворов к средам на основе ГБЛ наблюдается сильное торможение катодной и анодной реакций, $i_a \leq 2 \cdot 10^{-6}$ А/см² (рис. 3). При этом имеет место разброс в потенциалах коррозии в пределах ~0.3 ÷ 0.4 В, и, так же, как и в водных тетрафторборатных электро-

литах, закономерная зависимость скорости анодного процесса от скорости закалки отсутствует.

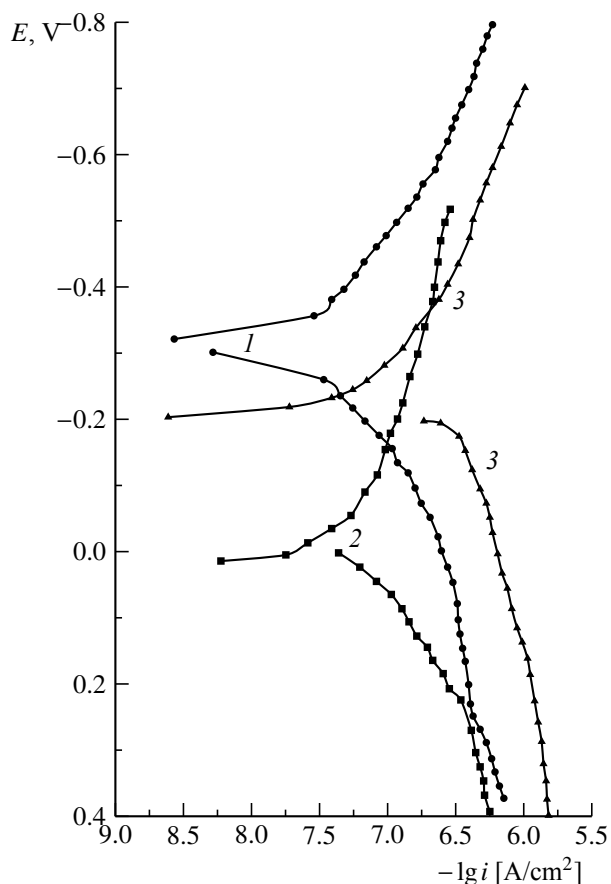


Рис. 3. Поляризационные кривые, измеренные в ГБЛ + 1М LiBF₄ на сплавах АВ-86. $n = 2500$ об./мин (1), 3000 об./мин (2), 3500 об./мин (3)

Fig. 3. The polarizing curves measured in GBL+ 1M LiBF₄ on AV-86 alloys. $n = 2500$ rpm (1), 3000 rpm (2), 3500 rpm (3)

На основе полученных данных можно предположить, что в таких электролитах величина i_a , которая определяется растворением металла из пассивного состояния, в большей степени зависит от структуры металла, чем при растворении в водных средах, в которых возможно неконтролируемое подтравливание окисной пленки на сплаве вследствие низких и достаточно нестабильных значений pH в присутствии LiBF₄.

Контакт сплава с активной массой катода (CF_x) сопровождается увеличением как катодной, так и анодной плотности тока

(рис. 4). Ускорение катодной реакции в присутствии CF_x согласно литературным данным [17] обусловлено реакцией восстановления с участием CF_x, а увеличение i_a , очевидно, связано с активирующим действием фторид-иона. Однако и в контакте с CF_x величина i_a в свежеприготовленном электролите не превышает $6 \cdot 10^{-6}$ А/см² даже при содержании воды в растворе 1 мас.%. В то же время «старение» (длительная выдержка готового электролита с металлическим литием) приводит к значительному возрастанию скоростей катодного и анодного процессов. Этот процесс можно

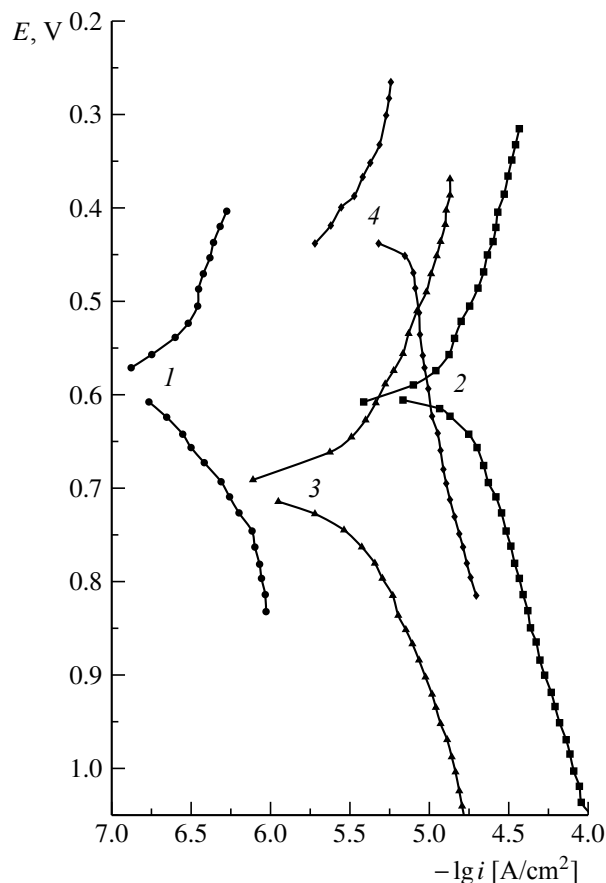


Рис. 4. Поляризационные кривые, измеренные на сплавах, находящихся в контакте с активной массой катода, в ГБЛ + 1М LiBF₄: 1 – АВ-86 (4000 об./мин), 2 – Ni₈₁P₁₉, 3 – Fe₇₀Cr₁₀P₁₃C₇, 4 – Ti + КГ

Fig. 4. The polarizing curves measured on the alloys which are in contact with the active mass of the cathode in GBL+ 1M LiBF₄: 1 – AV-86 (4000 rpm), 2 – Ni₈₁P₁₉, 3 – Fe₇₀Cr₁₀P₁₃C₇, 4 – Ti+KG

связать с деструкцией растворителя в процессе хранения. Ранее [18] установлено, что в присутствии LiBF_4 при хранении γ -бутиролактона в электролите генерируются протонодонорные соединения. С учетом данных, полученных в водных средах, можно предположить, что эти соединения ответственны за увеличение скоростей катодной и анодной реакций в «старом» электролите. Из поляризационных характеристик, приведенных на рис. 4, следует, что скорость коррозии сплавов АВ-86, находящихся с активной массой катода, не превышает 10^{-7} А/см², а для сплавов $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ и $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ эта величина составляет $\sim 6.5 \times 10^{-7}$ А/см² и $4 \cdot 10^{-6}$ А/см² соответственно. В пересчете на единицы потери массы средние значения из трех измерений приведены в таблице.

Для определения скоростей коррозии сплавов гравиметрическим методом было проведено два вида испытаний: лабораторные при комнатной температуре и при температуре 80°C в присутствии металлического лития. При этом второй вид испытаний проводился дважды с разным исходным электролитом. Для сравнения в таблице приведено также значение скорости коррозии титана, покрытого коллоидно-графитовым препаратом, полученное ранее аналитическим методом атомно-абсорбционной спектроскопии [19]. Вследствие частичного отслоения КГП в процессе хранения определить $i_{\text{кор}}$ для Ti гравиметрически не удается.

Видно, что согласно результатам лабораторных испытаний (80°C, контакт раствора с металлическим литием) все исследованные материалы являются коррозионноустойчивыми. Однако наблюдается расхождение между $i_{\text{кор}}$, найденным на основе электрохимических и гравиметрических измерений, причем для сплава $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ и Ti это различие значительно: электрохимические измерения дают величину $i_{\text{кор}}$ более чем на порядок выше, чем гравиметрические. Это может быть связано, с одной стороны, со сложностью выделения кинетических участков на поляризационных кривых, а с другой – с влиянием поверхностных эффектов. Очевидно, что при хранении возможно изменение поверхностного состава сплавов, приводящее к изменению $i_{\text{кор}}$. По-видимому, в случае $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ и Ti последнее обстоятельство играет доминирующую роль.

Исследования поверхности образцов сплавов АВ-86 и $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ до и после коррозионных испытаний показало, что в процессе хранения морфология поверхности практически не изменяется. На сплаве АВ-86 она остается пористой и рыхлой, а на сплаве $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ – компактной с дефектами в виде наплывов, обусловленных особенностями технологии получения сплава. Видимых очагов локальной коррозии на поверхности сплавов не обнаружено.

При исследовании электрохимического поведения сплавов никель-фосфор и же-

Скорости коррозии сплавов в ГБЛ + 1М LiBF_4
Corrosion rate of alloys in γ -butyrolactone + 1M LiBF_4

Сплав	Скорость коррозии, г/м ² ·ч		
	Электрохимические измерения	Аналитические измерения	Лабораторные испытания
АВ-86, 4000 об./мин	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-5*}$	$(8 \pm 4) \cdot 10^{-4}$
АВ-86, 3000 об./мин	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(8 \pm 4) \cdot 10^{-5*}$	–
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	–	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
$\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	–	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
Ti + КГП	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	10^{-3**}	–

Примечание. * – гравиметрия, ** – атомно-абсорбционная спектроскопия.

лезо-хром-фосфор-углерод в электролитах на основе ГБЛ было установлено, что характер анодных и катодных поляризационных кривых на этих сплавах не отличается от полученных на сплавах АВ-86. Все исследованные материалы в этих средах растворяются из пассивного состояния. Абсолютные значения i_a для сплавов $Ni_{81}P_{19}$ несколько выше, чем для АВ-86 и $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$.

Полученные опытные закономерности можно связать с определяющим влиянием основного металла матрицы на электрохимическое поведение сплава. Высокая коррозионная стойкость $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ обусловлена, как известно [20], присутствием склонного к пассивации хрома. В случае АВ-86 доминирующую роль, по-видимому, играют образующиеся поверхностные окислы, которых нет на $Ni_{81}P_{19}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение сплава АВ-86, а также

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 13.2052.2017/ПЧ).

аморфных сплавов $Ni_{81}P_{19}$ и $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ в электролитах на основе ГБЛ с целью выяснения возможности использования их в качестве токоъемов фторуглеродного катода. Все исследованные аморфные и микрокристаллические материалы в контакте с активной массой катода по своей коррозионной стойкости в используемом электролите удовлетворяют предъявляемым требованиям и могут быть рекомендованы для использования в качестве токоъема фторуглеродного катода.

Наиболее технологичным и перспективным в настоящее время представляется сплав АВ-86, который, обладая высокой коррозионной стойкостью в ГБЛ, сваривается с другими элементами конструкции ХИТ без разрушения.

Замена титана на микрокристаллический сплав АВ-86 снимает проблему барьерных слоев, прокатки и охрупчивания, поскольку алюминий и его сплавы не склонны к этому виду коррозионного разрушения.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed according the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (No. 13.2052.2017/ПЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нижниковский Е. А. Использование химических источников тока для электропитания миниатюрной радиоэлектронной аппаратуры // Электрохимическая энергетика. 2002. Т. 2, № 1. С. 35–45.
2. Zhang S. S., Foster D., Wolfenstine J., Read J. Electrochemical characteristic and discharge mechanism of a primary Li/CF_x cell // J. Power Sources. 2009. Vol. 187, № 1. P. 233–237.
3. Фатеев С. А. Тенденции развития источников тока для имплантируемых медицинских приборов // Вестник Московского энергетического института. 2018. № 2. С. 102–113.
4. Пуцылов И. А., Егоров А. М., Смирнов С. Е., Полякова Н. В., Фатеев С. А. Исследование свойств катодных материалов на основе фторированных углеродных нанотрубок // Перспективные материалы. 2013. № 11. С. 29–34.
5. Фатеев С. А., Штолина Н. В. Исследование сохранимости L-CF_x источников тока для

- кардиостимуляторов // Материалы XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Краснодар: Кубанский университет, 2012. С. 99–102.
6. Фатеев С. А., Фиалков А. С. Влияние материала токоъема катода на характеристики Li-CF_x элементов // Электрохимия. 1988. Т. 24, № 1, С. 123.
7. 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, № 3. С. 330–339.
8. Сербиновский М. Ю. Литиевые источники тока: конструкции, электроды, материалы, способы изготовления и устройства для изготовления электродов. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 2001. 155 с.

9. Fleischer Niles A., Ekern Ronald J. Galvanicheskyy interaction in couple MnO_2 -metall and its influence on the discharge of elements // *J. Electrochem. Soc.* 1985. Vol. 132, № 1. P. 125–128.
10. Фялков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 720 с.
11. Бекетаева Л. А., Рыбалка К. В., Фатеев С. А. Операционный импеданс литиевого источника тока типа Li- CF_x // *Электрохимия*. 2001. Т. 37, № 9. С. 1150–1152.
12. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / под ред. Ц. Масумото. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
13. Gleiter H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure H. Gleiter // *ActaMaterialia*. 2000. Vol. 48, № 1. P. 1–29.
14. Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И., Пурайнен В. Ю. Специальные материалы в машиностроении. СПб.: Химиздат, 2004. 640 с.
15. Itzak D., Barona J., Gefen J. Corrosion resistance of crystal alloys of aluminum // *J. Mater. Sci. Lett.* 1985. Vol. 4, № 4. P. 445.
16. Плахотник В. Н., Тульчинский В. Б., Варех В. В. Производство тетрафторбората лития для источников тока // *Журнал физической химии*. 1973. Т. 47, № 4. С. 1053.
17. Фатеев С. А., Денисова О. О., Монахова И. П., Лубнин Е. Н., Агладзе Т. Р. Коррозия токоотъемов в Li/ CF_x элементах // *Защита металлов*. 1988. Т. 24, № 2. С. 284–287.
18. Фатеев С. А., Рудаков В. М. Электрохимическая и химическая стабильность электролитов на основе гамма-бутиролактона // *Электрохимическая энергетика*. 2005. Т. 5, № 4. С. 256–260.
19. Денисова О. О., Шувалова К. М., Черных Т. Е., Фатеев С. А., Никонов В. Л. Электрохимическая стабильность апротонных электролитов ХИТ // Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по электрохимии. Череповец, 1988. Т. 1. С. 62.
20. Княжева В. М., Ульянин Е. А., Янов Л. А. Коррозионная стойкость и электрохимические свойства аморфных сплавов // *Итоги науки техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии*. М.: ВИНТИ, 1982. Т. 9. С. 225–251.

REFERENCES

1. Nizhnikovskii E. A. The use of chemical current sources for powering miniature electronic equipment. *Electrochemical Energetics*, 2002, vol. 2, no. 1, pp. 35–45 (in Russian).
2. Zhang S. S., Foster D., Wolfenstine J., Read J. Electrochemical characteristic and discharge mechanism of a primary Li/ CF_x cell. *J. Power Sources*. 2009, vol. 187, no. 1, pp. 233–237.
3. Fateev S. A. Current Sources Trends for Implantable Medical Devices. *Vestnik Moskovskogo energeticheskogo institute* [Bulletin of the Moscow Power Energy Institute], 2018, no. 2, pp. 102–113 (in Russian).
4. Putsylov I. A., Egorov A. M., Smirnov S. E., Poliakova N. V., Fateev S. A. Investigation of the properties of cathode materials based on fluorinated carbon nanotubes. *Perspektivnye materialy* [Perspective materials], 2013, no. 11, pp. 29–34 (in Russian).
5. Fateev S. A., Shtolina N. V. Investigation of the persistence of Li- CF_x current sources for cardiac pacemakers. *Materialy XII Mezhdunarodnoi konferentsii "Fundamental'nye problemy preobrazovaniia energii v litievykh elektrokhimicheskikh sistemakh"* [Proceedings of the XII International Conference "Fundamental problems of energy conversion in lithium electrochemical systems"]. Krasnodar, Kubanskii universitet, 2012, pp. 99–102 (in Russian).
6. Fateev S. A., Fialkov A. S. Effect of cathode current collection material on the characteristics of Li- CF_x elements. *Elektrokhiimiia* [Electrochemistry], 1988, vol. 24, no. 1, pp. 123 (in Russian).
7. Ignatova A. A., Tulibaeva G. Z., Iarmolenko O. V., Fateev S. A. Electrolyte systems for primary lithium-fluorocarbon current sources and their performance over a wide temperature range. *Elektrokhiimiia* [Electrochemistry], 2017, vol. 53, no. 3, pp. 330–339 (in Russian).
8. Serbinovskij M. Ju. *Litievye istochniki toka: konstrukcii, elektrody, materialy, sposoby izgotovlenija i ustrojstva dlja izgotovlenija elektrodov* [Lithium power sources: designs, electrodes, materials, ways of production and the device for production of electrodes]. Rostov on Don, Izd-vo Rost. un-ta, 2001. 155 p. (in Russian).
9. Fleischer Niles A., Ekern Ronald J. Galvanicheskyy interaction in couple MnO_2 -metall and its influence on the discharge of elements. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, no. 1, pp. 125–128.
10. Fialkov A. S. *Uglerod, mezhsloevye soedineniia i kompozity na ego osnove* [Carbon, interlayer compounds and composites based on it]. Moscow, Aspekt-press Publ., 1997. 720 p. (in Russian).
11. Beketaeva L. A., Rybalka K. V., Fateev S. A. Operational Impedance of a Li- CF_x Type Lithium Current Source. *Elektrokhiimiia* [Electrochemistry], 2001, vol. 37, no. 9, pp. 1150–1152 (in Russian).
12. Suzuki K., Fudzimori Kh., Khasimoto K. *Amorfnye metally*. Ed. Ts. Masumoto. Moscow, Metallurgii Publ., 1987. 328 p. (in Russian).

13. Gleiter H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure H. Gleiter. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, no. 1, pp. 1–29.

14. Solntsev Iu. P., Priakhin E. I., Pirainen V. Iu. *Spetsial'nye materialy v mashinostroenii* [Special materials in mechanical engineering]. Saint Petersburg, Khimizdat Publ., 2004. 640 p. (in Russian).

15. Itzak D., Barona J., Gefen J. Corrosion resistance of crystal alloys of aluminum. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1985, vol. 4, no. 4, pp. 445.

16. Plaxotnik V. N., Tul'chinskij V. B., Varex V. V. Product of lithium tetrafluoroborate for power sources. *Zhurnal fizicheskoi khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry], 1973, vol. 47, no. 4, pp. 1053.

17. Fateev S. A., Denisova O. O., Monakhova I. P., Lubnin E. N., Agladze T. R. Corrosion of current collectors in Li/CFx elements. *Zashchita metallov* [Metal protection], 1988, vol. 24, no. 2, pp. 284–287 (in Russian).

18. Fateev S. A., Rudakov V. M. Electrochemical and chemical stability of electrolytes based on gamma-butyrolactone. *Electrochemical Energetics*, 2005, vol. 5, no. 4, pp. 256–260 (in Russian).

19. Denisova O. O., Shuvalova K. M., Cherny'x T. E., Fateev S. A., Nikonov V. L. Electrochemical stability of aprotic electrolytes power sources. *Tezisy' dokladov VII Vsesoyuznoj konferencii po e'lektrokhimii* [Abstracts of the VII all-union conference on electrochemistry], Cherepovecz, 1988, vol. 1, pp. 62 (in Russian).

20. Kniazheva V. M., Ul'ianin E. A., Ianov L. A. Corrosion resistance and electrochemical properties of amorphous alloys. *Itogi nauki i tekhniki. Ser. Korrozii i zashchita ot korrozii* [The results of the science of technology. Ser. Corrosion and corrosion protection]. Moscow, VINITI, vol. 9, 1982, pp. 225–251 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Фатеев Сергей Анатольевич – доктор технических наук, академик РАЕН, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: serfat@list.ru

Пуцылов Иван Александрович – кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: putsylov@yandex.ru

Смирнов Сергей Евгеньевич – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: sesmirnov53@mail.ru

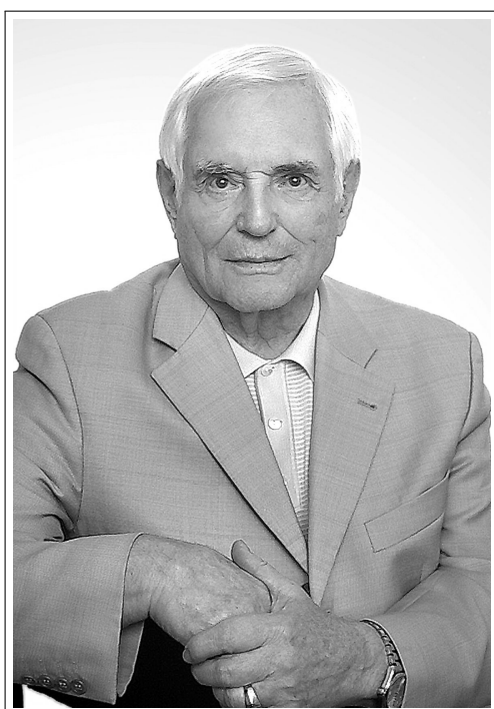
Библиографическое описание статьи

Фатеев С. А., Пуцылов И. А., Смирнов С. Е. Перспективы применения быстрозакаленных материалов в источниках тока // *Электрохимическая энергетика*. 2019. Т. 19. № 3. С. 157–165. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-157-165>

For citation

Fateev S. A., Putsylov I. A., Smirnov S. E. The Prospects of use of the Fast-Tempered Materials in Current Sources. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 157–165 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-157-165>

ВЛАДИМИР НИКОДИМОВИЧ ЛЕОНОВ
(к девяностолетию со дня рождения)



4 августа 2019 г. исполнилось 90 лет известному в нашей стране специалисту в области электрохимической энергетики, выдающему организатору аккумуляторной промышленности Владимиру Никодимовичу Леонову.

Родился Владимир Никодимович в Зотовской станции Волгоградской области. В 1951 г. В. Н. Леонов заканчивает Новочеркасский политехнический институт с квалификацией «инженер химик-технолог». Свою трудовую деятельность он начинает в 1951 г. в Запорожье, а с 1953 г. продолжает ее в г. Саратове на предприятиях оборонного значения, пройдя путь от мастера до главного инженера. В 1967 г. В. Н. Леонова переводят на Саратовский завод свинцовых аккумуляторов на должность главного инженера. С этого момента его дальнейшая профессиональная деятельность связана только с аккумуляторной отраслью. В 1972 г. В. Н. Леонова назначают директором Саратовского завода щелочных аккумуляторов, а с 1975 г. он возглавляет производственное объединение «Маяк» ВПО «Союзэлектроисточник».

В 1977 г. В. Н. Леонов был назначен генеральным директором крупнейшего в аккумуляторной промышленности объединения – НПО «Источник», в состав которого входило четыре предприятия: Ленинградский аккумуляторный завод (ЛАЗ), Завод «Ленинская искра» (г. Ленинград), Всесоюзный научно-исследовательский аккумуляторный институт (ВНИАИ, г. Ленинград) и Великолукский аккумуляторный завод. За более чем 15 лет работы в НПО «Источник» генеральным директором под непосредственным руководством В. Н. Леонова были созданы и внедрены в производство новое поколение свинцово-кислотных аккумуляторов различного назначения, никель-кадмиевые и никель-водородные аккумуляторы космического применения, водоактивируемые источники тока, большой ряд никель-железных, никель-цинковых, серебряно-цинковых аккумуляторов, литиевых элементов и т. д. Практически все эти разработки химических источников тока нашли применение в военной и космической технике, внесли огромный вклад в развитие аккумуляторной науки и технологии.

С 1994 г. и по настоящее время В. Н. Леонов продолжает свою трудовую деятельность в ЗАО «Электротяга», правопреемнике Ленинградского аккумуляторного завода, в должности заместителя генерального директора по новой технике – начальника Научно-техниче-

ского центра, руководителя НИР и ОКР, проводимых предприятием с целью формирования новой номенклатуры изделий и модернизации уже существующих.

В. Н. Леонов является не только прекрасным организатором, но также ведет активную научную деятельность – он автор 30 патентов на изобретения, 50 публикаций в отечественных и зарубежных научных журналах, широко известной монографии «Свинцово-кислотный аккумулятор. Теория и практика» (соавторы – *Каменев Ю. Б., Остапенко Е. И.*; СПб. : ООО «Свое издательство», 2017. 572 с.).

За высокие достижения в профессиональной деятельности В. Н. Леонов многократно был награжден правительственными наградами, том числе двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом «Знак Почета», орденом «За заслуги перед Отечеством» 2-й степени, медалью в честь 300-летия Российского флота, медалью в честь 300-летия Санкт-Петербурга. За большой личный вклад при выполнении государственного оборонного заказа В. Н. Леонов был отмечен Грамотой начальника Главного технического управления ВМФ России.

Высокий профессиональный уровень, организаторский талант, принципиальность, исключительная энергия, огромное чувство ответственности и умение работать с людьми снискали ему большой авторитет не только в коллективе предприятия, но и среди коллег аккумуляторной отрасли России.

Сердечно поздравляем Владимира Никодимовича с юбилеем, желаем ему крепкого здоровья, творческих успехов, благополучия, осуществления всех намеченных планов.

Редколлегия журнала



LABAT'2020

LEAD-ACID BATTERIES CONFERENCE

11th international conference on lead-acid batteries LABAT'2020 will be held from 9 through 12 June 2020 in International Hotel Casino & Tower Suites Golden Sands Resort, Bulgaria.

Since 1989, the Lead-Acid Batteries Department of Institute of Electrochemistry and Energy Systems at the Bulgarian Academy of Sciences has been organizing a series of triennial conferences on lead-acid batteries, named LABAT. The LABAT Conference is a globally recognized scientific forum gathering leading battery experts, technologists and academic researchers from all over the world. LABAT'2020 technical sessions will once again offer you an insight into the latest research achievements and development trends in the field of lead-acid battery manufacture, operation and recycling, as well as an in-depth discussion of the new challenges facing lead-acid batteries, while the exhibition fair will present a perfect opportunity to showcase your new products and services.

LABAT'2020 will be held in the magnificent Golden Sands resort on the Bulgarian Black Sea coast.

LABAT'2020 focus areas:

- Fundamentals of Lead-Acid Battery Electrochemistry
- Advances in Lead Battery Technology, Manufacture and Recycling
- Innovations and New Materials for Lead-Acid Batteries
- Advanced Lead Batteries for Automotive and Energy Storage Applications
- Battery Management Systems, State-of-Charge, State-of-Health
- Modelling and Simulation of Lead-Acid Battery Systems

Contacts:

Dr. Geno Papazov

Chairman

Tel: +359 2 9792702

E-mail: papazov@labatscience.com

Prof. Dr. Vesselin Naidenov

Co-Chairman

Tel: +359 2 9792796

E-mail: labd.iees@labatscience.com

Mrs. Mariana Gerganska

Secretary

Tel/Fax: +359 2 8731552

E-mail: gerganska@labatscience.com

Address:

LABAT'2020 Secretariat

Lead-Acid Batteries Department – LABD

Institute of Electrochemistry and Energy Systems – IEES

Acad. G. Bonchev Street, block 10

Sofia 1113, BULGARIA

Tel/Fax: +359 2 8731552

www.labatscience.com



LABAT'2020

LEAD-ACID BATTERIES CONFERENCE

11-я международная конференция по свинцово-кислотным батареям LABAT'2020 пройдет с 9 по 12 июня 2020 года в International Hotel Casino & Tower Suites Golden Sands Resort, Болгария.

С 1989 года отдел свинцово-кислотных аккумуляторов Института электрохимии и энергетических систем Болгарской академии наук организует каждые три года конференции по свинцово-кислотным батареям LABAT. Конференция LABAT – это всемирно признанный научный форум, в котором принимают участие ведущие эксперты в области аккумуляторов, технологи и ученые-исследователи со всего мира. На технических сессиях LABAT'2020 будут представлены последние научные достижения и тенденции развития в области производства, эксплуатации и переработки свинцово-кислотных аккумуляторов, будут обсуждены новые задачи, стоящие перед разработчиками свинцово-кислотных батарей, а выставка-ярмарка представит прекрасную возможность продемонстрировать новые продукты и услуги.

LABAT'2020 пройдет на великолепном курорте Золотые пески на болгарском побережье Черного моря.

В рамках конференции планируется работа следующих секций:

- Фундаментальные проблемы электрохимии свинцово-кислотных аккумуляторов.
- Достижения в технологии, производстве и переработке свинцовых аккумуляторов.
- Инновации и новые материалы для свинцово-кислотных аккумуляторов.
- Усовершенствование свинцовых аккумуляторов для автомобилей.
- Системы управления батареями, состояние заряда, сохранность.
- Моделирование свинцово-кислотных аккумуляторов.

Контакты:

Dr. Geno Papazov

Chairman

Tel: +359 2 9792702

E-mail: papazov@labatscience.com

Prof. Dr. Vesselin Naidenov

Co-Chairman

Tel: +359 2 9792796

E-mail: labd.iees@labatscience.com

Mrs. Mariana Gerganska

Secretary

Tel/Fax: +359 2 8731552

E-mail: gerganska@labatscience.com

Адрес:

LABAT'2020 Secretariat

Lead-Acid Batteries Department – LABD

Institute of Electrochemistry and Energy Systems – IEES

Acad. G. Bonchev Street, block 10

Sofia 1113, BULGARIA

Tel/Fax: +359 2 8731552

www.labatscience.com

Редактор *И. Ю. Бучко*
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*
Корректор *И. А. Кочкаева*
Технический редактор *Т. А. Трубникова*

Учредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет “МЭИ”»
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14
Некоммерческая организация Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»
129626, г. Москва, Мытищинская 3-я ул., д. 16

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г.

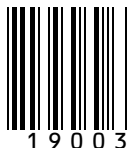
Подписано в печать 20.09.2019. Подписано в свет 30.09.2019. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 5.80 (6.25). Тираж 500. Заказ 122-Т. Цена свободная.

Издательство Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.
Типография Саратовского университета.
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А.

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



19003