

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

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

$\text{Cd} | \text{KOH} | \text{NiOOH}$

$\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{MnO}_2$

$\text{Li} | \text{LiClO}_4 | \text{MnO}_2$

$\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2$

$\text{H}_2 | \text{KOH} | \text{O}_2$

ЭХЭ

**2022**

**ТОМ 22 № 3**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 22      № 3      2022**

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

**ISSN 1608-4039**

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

*Electrochemical Energetics*  
**Volume 22      No. 3      2022**

**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)

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

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 хим. наук *А. В. Иванищев* (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, акад. 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**

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

**Editorial Board:**

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

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

Dr., Associate Professor *Ambesh Dixit* (India)

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

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

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

Dr. Sci. (Chem.) *Aleksandr V. Ivanishchev* (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)

Dr. Sci. (Chem.), Academician of RAS

*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](mailto:info@energetica.sgu.ru), [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto: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

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: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

## СОДЕРЖАНИЕ

*Карасева Е. В., Колосницын Д. В.,  
Кузьмина Е. В., Колосницын В. С.*  
Влияние поверхностной ёмкости  
положительных электродов  
на длительность циклирования литий-  
серных аккумуляторов

113

*Корнев П. В., Кулова Т. Л., Кузьмина А. А.,  
Скундин А. М., Кошель Е. С.,  
Климова В. М.*  
Титанат лития, допированный неодимом,  
как анодный материал для литий-  
ионных аккумуляторов

129

*Шпекина В. И., Коротков В. А.,  
Соловьева Н. Д.*

Влияние ультразвука на кинетику  
электроосаждения диоксида свинца  
на стальную основу и свойства покрытия

139

## ХРОНИКА

ТАТЬЯНА ЛЬВОВНА КУЛОВА  
(к шестидесятилетию со дня рождения)

147

Правила для авторов

149

ISSN 1608-4039 (print)  
ISSN 1680-9505 (online)

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

Она содержит общую информацию о журнале: пра-  
вила приема и оформления рукописей статей, поря-  
док рецензирования, условия подписки, а также пол-  
ные версии номеров журнала с 2012 г., аннотации  
статей и ключевые слова на русском и английском  
языках

CONTENTS

*Karaseva E. V., Kolosnitsyn D. V.,  
Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S.*  
The effect of surface capacity of positive  
electrodes on cycle life of lithium-sulfur  
batteries

**113**

*Kornev P. V., Kulova T. L.,  
Kuz'mina A. A., Skundin A. M.,  
Koshel E. S., Klimova V. M.*  
Neodymium-doped lithium titanate as anode  
material for lithium-ion batteries

**129**

*Shpekina V. I., Korotkov V. A.,  
Solovyova N. D.*  
The effect of ultrasound on the coating  
properties and the kinetics of lead dioxide  
electrodeposition on the steel base

**139**

---

**CHRONICLE**

---

TAT'YANA L'VOVNA KULOVA  
60<sup>th</sup> Anniversary

**147**

Rules for authors

**149**

ISSN 1608-4039 (print)  
ISSN 1680-9505 (online)

The electronic version of the journal is presented on the  
website: <https://energetica.sgu.ru/>

It contains general information about the journal: the  
rules for accepting and formatting manuscripts, the  
procedure for reviewing, subscription terms, as well as  
full versions of journal issues since 2012, abstracts of  
articles and keywords in Russian and English

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 113–128

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 113–128

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-113-128>, EDN: BAROQI

Научная статья

УДК 541.136/136.88

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЁМКОСТИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЦИКЛИРОВАНИЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е. В. Карасева, Д. В. Колосницын<sup>✉</sup>, Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН  
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69*

**Карасева Елена Владимировна**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией электрохимии, Уфимский Институт химии, [karaseva@anrb.ru](mailto:karaseva@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

**Колосницын Дмитрий Владимирович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики, Уфимский Институт химии, [DKolosnitsyn@gmail.com](mailto:DKolosnitsyn@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>

**Кузьмина Елена Владимировна**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики, Уфимский Институт химии, [kuzmina@anrb.ru](mailto:kuzmina@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

**Колосницын Владимир Сергеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимической энергетики, Уфимский Институт химии, [kolos@anrb.ru](mailto:kolos@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

**Аннотация.** Изучено влияние содержания серы в положительных электродах (поверхностной ёмкости серных электродов) на характеристики литий-серных ячеек с электролитами на основе сульфолана – глубину электрохимического восстановления серы, изменение ёмкости и кулоновской эффективности в процессе циклирования. Показано, что причиной снижения ёмкости литий-серных ячеек на начальном этапе циклирования является вытеснение серы из тыльных областей пористого положительного электрода на лицевые (фронтальные). Установлено, что для достижения максимально возможной удельной энергии литий-серных аккумуляторов с электролитами на основе сульфолана поверхностная ёмкость положительных электродов должна лежать в диапазоне 2-3 мА·ч/см<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** литий-серные ячейки (аккумуляторы), содержание серы в положительном электроде, поверхностная ёмкость серного электрода, полисульфиды лития, циклирование, электролиты на основе сульфолана

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии» и по теме № 121111900148-3 «Экспериментальные и теоретические исследования энергоёмких электродных и электролитных материалов для электрохимических накопителей энергии».

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия».

**Для цитирования:** Карасева Е. В., Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С. Влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на длительность циклирования литий-серных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 113–128. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-113-128>, EDN: BAROQI

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

Article

### The effect of surface capacity of positive electrodes on cycle life of lithium-sulfur batteries

E. V. Karaseva, D. V. Kolosnitsyn<sup>✉</sup>, E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry Ufa Federal Research Centre RAS  
69 build Prospect Oktyabrya, 450054 Ufa city, Russia*

Elena V. Karaseva, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Dmitrii V. Kolosnitsyn, DKolosnitsyn@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>

Elena V. Kuzmina, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Vladimir S. Kolosnitsyn, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

**Abstract.** The effect of sulfur content in positive electrodes (the surface capacity of sulfur electrodes) on the characteristics (such as the depth of sulfur electrochemical reduction, changes in capacitance and Coulomb efficiency during cycle life) of lithium-sulfur cells with electrolytes based on sulfolane was studied. It was shown that the reason for the capacitance decrease of the lithium-sulfur cells at the early stage of its cycle life is the displacement of sulfur of the porous positive electrode from the rear regions into the front ones. It was established that in order to achieve the maximum possible specific energy of the lithium-sulfur batteries with the electrolytes based on sulfolane, the surface capacitance of the positive electrodes should be in the range of 2-3 mA·h/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:** lithium-sulfur cells (batteries), sulfur content in a positive electrode, surface capacitance of sulfur electrode, lithium polysulfides, cycling, sulfolane-based electrolytes

**Acknowledgment.** The work was carried out within the framework of the state task on topic No. 122031400252-2 “Electrode materials and electrolyte systems for advanced energy storage devices” and topic No. 121111900148-3 “Experimental and theoretical studies of energy-intensive electrode and electrolyte materials for electrochemical energy storage devices.

The work was performed on the equipment of the Center for Collective Use “Chemistry”.

**For citation:** Karaseva E. V., Kolosnitsyn D. V., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S. The effect of surface capacity of positive electrodes on cycle life of lithium-sulfur batteries. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 113–128 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-113-128>, EDN: BAROQI

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

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых проблем, препятствующих коммерциализации литий-серных аккумуляторов (ЛСА), является быстрое снижение ёмкости в процессе циклирования. Как правило, длительность циклирования прототипов ЛСА ограничивается 250–450 циклами [1]. Наиболее быстрое снижение ёмкости ЛСА, почти на 20–50% от первоначального значения, происходит на начальном этапе циклирования, особенно в течение первых 10–30 циклов [2]. Затем скорость снижения ёмкости уменьшается и остаётся практически постоянной до окончания циклирования. Отличительной особенностью литий-серных аккумуляторов от аккумуляторов на основе других электрохимических систем является растворимость активных материалов положительного электрода, серы и продуктов её восстановления, полисульфидов лития, в электролитах. Поэтому литий-серные аккумуляторы относятся к аккумуляторам с жидким катодом [3]. Именно растворимость активных матери-

лов положительного электрода в электролитах определяет многие свойства ЛСА, например такие, как скорость снижения ёмкости в процессе циклирования, кулоновскую эффективность и скорость саморазряда.

Снижение ёмкости ЛСА в процессе циклирования может быть обусловлено одновременным действием нескольких факторов – перераспределением серы по объёму серного электрода, пассивацией поверхности углеродных частиц, входящих в состав серного электрода, нерастворимыми продуктами электрохимических реакций, капсулированием серы в микропорах углеродных частиц, деструкцией компонентов электролитных систем на отрицательном электроде и другими причинами. Наличие двух участков на кривых снижения ёмкости ЛСА в процессе циклирования указывает, по крайней мере, на две группы причин этого явления.

Положительный электрод литий-серных аккумуляторов является пористым электродом, в котором электрохимические



превращения серы и продуктов её восстановления осуществляются на поверхности углеродных частиц, входящих в его состав. Вследствие различий в омических сопротивлениях электролита и углеродной матрицы по толщине положительного электрода с наибольшей скоростью электрохимические процессы протекают в его лицевых (фронтальных) областях, т. е. областях, обращённых к отрицательному электроду, а с наименьшей – в тыльных областях, примыкающих к токовому коллектору. Из-за разницы в скоростях электрохимических реакций в лицевых и тыльных областях положительного электрода и нахождения активных материалов положительного электрода в растворенном состоянии в электролите в процессе зарядно-разрядного циклирования ЛСА может происходить перераспределение серы по толщине серного электрода. Конечные продукты электрохимических превращений – элементарная сера и сульфид лития – не растворимы в электролите и по мере образования осаждаются на поверхности углеродных частиц, что, в конечном итоге, приводит к пассивации их поверхности. Поэтому перераспределение серы и продуктов её восстановления по толщине положительного электрода является крайне нежелательным явлением, приводящим к пассивации лицевой поверхности положительного электрода нерастворимыми продуктами электрохимических реакций и, как следствие, к снижению его ёмкости.

Степень перераспределения продуктов электрохимических реакций по толщине положительного электрода будет зависеть от глубины проникновения электрохимических реакций в объём пористого электрода, которая определяется соотношением скоростей переноса заряда через объём электролита и фазовую границу электрод/электролит [4, 5]. Иначе говоря, определяется соотношениями удельной электропроводности электролитов и токов обмена электрохимических реакций [6]:

$$L = \sqrt{\frac{\kappa_3}{\kappa_k}}, \quad (1)$$

где  $L$  – характеристическая длина пористого электрода – параметр характеризующий глубину проникновения электрохимической реакции в объём электрода;  $\kappa_3$  – ионная электропроводность электролита;  $\kappa_k = \frac{2\alpha z F i_0}{RT}$  – кинетическая проводимость (величина обратная сопротивлению переноса заряда).

Твёрдофазные продукты электрохимических реакций – сера при заряде и сульфид лития при разряде – будут преимущественно образовываться в лицевых (фронтальных) областях положительного электрода. Поэтому одной из наиболее вероятных причин быстрого снижения ёмкости ЛСА на начальном этапе циклирования может быть пассивация лицевых областей положительного электрода твёрдофазными продуктами электрохимических реакций, приводящая, с одной стороны, к уменьшению величины рабочей поверхности положительного электрода, а с другой – к исключению из электрохимических процессов части активных материалов в результате их осаждения и накопления на электрохимически неактивных участках положительного электрода.

Если эта гипотеза справедлива, то следует ожидать, что величина начального снижения ёмкости литий-серных ячеек (ЛСЯ) в процессе циклирования будет зависеть от толщины активного слоя положительного электрода, состава и свойств электролитов. С увеличением толщины положительного электрода степень снижения ёмкости на начальном этапе циклирования ЛСЯ должна увеличиваться. Кроме того, величина начального снижения ёмкости должна зависеть и от удельного сопротивления электролитной системы, и от кинетики электрохимических процессов, протекающих при заряде и разряде ЛСА.

Для подтверждения этой гипотезы нами было изучено влияние на скорость снижения ёмкости литий-серных ячеек в процессе циклирования поверхностной ёмкости (толщины) положительных электродов и свойств электролитов, поскольку они определяют кинетику электрохимических

превращений серы и полисульфидов лития, а следовательно, и характер распределения электрохимически активных компонентов положительного электрода по его объёму (толщине). В случае справедливости выдвинутой гипотезы с уменьшением содержания серы в положительном электроде и увеличением отношения ионной проводимости к току обмена скорость снижения ёмкости литий-серных ячеек на начальном этапе циклирования будет уменьшаться.

Для выяснения возможных причин быстрого снижения ёмкости на начальных этапах циклирования литий-серных ячеек нами было изучено влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на глубину электрохимического восстановления серы. В качестве электролитов использовали 1 М растворы  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  в сульфолане, обладающие различной электропроводностью и степенью электролитической диссоциации электролитных солей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические исследования проводили в герметичных двухэлектродных дисковых ячейках собственной разработки, изготовленных из нержавеющей стали. Отрицательные электроды были изготовлены из литиевой фольги (99.9%, China Energy Lithium, Китай) толщиной 100 мкм, сепаратором служил сепарационный материал Celgard® 3501 (Celgard, США).

Серные электроды, использованные в работе, имели следующий состав: S (99.5 мас.%, Acros, Бельгия) – 70 мас.%, Ketjenblack® EC600-JD (Akzo Nobel, Нидерланды) – 10 мас.% и полиэтиленоксид ( $\text{MW } 4 \times 10^6$ , Aldrich, США) – 20 мас.%.

В качестве электролитных растворов были изучены 1М растворы перхлората лития ( $\text{LiClO}_4$ , battery grade, 99.995%, Aldrich, США) и трифторметансульфоната лития ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ , 99.995%, battery grade, Aldrich, США) в сульфолане. Сульфолан – растворитель, обладающий высокой ионизирующей способностью, хорошо растворяющий

литиевые соли различной природы, в том числе и полисульфиды лития. Следует отметить, что сульфолан имеет высокую температуру вспышки ( $> 166^\circ\text{C}$  [7]); кроме того, при реакции сульфолана с металлическим литием не образуются газообразные продукты. Электролит вводили в ячейку с помощью микрошприца MICROLITER™ Syringe (Hamilton Company, США) объёмом 50 мкл. Точность дозирования электролита в ячейках составляла  $\pm 5\%$ . Содержание серы и электролита в положительных электродах литий-серных ячеек суммировано в таблице.

Все операции по приготовлению электролитных растворов и сборке литий-серных ячеек были проведены в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха.

Гальваностатическое зарядно-разрядное циклирование литий-серных ячеек осуществляли в гальваностатическом режиме в диапазоне потенциалов 1.5–2.8 В при температуре  $+30^\circ\text{C}$  с помощью батарейного тестера BT-05PG (разработка Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН) [8–10]. Плотность тока заряда составляла  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ , плотность тока разряда –  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ .

Обработку результатов электрохимических исследований производили с помощью программы Data Analyzer (Россия), входящей в состав специализированного программного пакета ElChemLab V2.0 (Россия) [11, 12]. Программа Data Analyzer предназначена для построения зарядно-разрядных кривых, расчёта энергетических характеристик батареи (ёмкости, энергии, кулоновской эффективности, КПД), внутреннего сопротивления батареи, тока утечки (коррозии), обработку сигналов с внешних датчиков (дилатометрического, температурного). Программа позволяет обрабатывать файлы с экспериментальными данными, представленными в табличном виде, содержащими информацию по изменению во времени силы тока, напряжения на ячейке, потенциала рабочего электрода относительно электро-



Table 1

Содержание серы ( $Q_s$ ) и электролита в положительных электродах литий-серных ячеек  
The content of sulfur ( $Q_s$ ) and electrolyte in the positive electrodes of lithium-sulfur cells

1M LiClO <sub>4</sub> в сульфолане			1M LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> в сульфолане		
$Q_s$ , мА·ч/см <sup>2</sup>	$Q_s$ , мг(S)/см <sup>2</sup>	$V_{\text{электролита}}$ , μл/мА·ч	$Q_s$ , мА·ч/см <sup>2</sup>	$Q_s$ , мг(S)/см <sup>2</sup>	$V_{\text{электролита}}$ , μл/мА·ч
<b>0.51</b>	0.30	4.8 <sup>1</sup>	<b>0.55</b>	0.33	4.8 <sup>1</sup>
<b>1.47</b>	0.88	4.0	<b>1.60</b>	0.96	4.0
<b>2.08</b>	1.24	4.0	<b>2.24</b>	1.34	4.0
<b>3.27</b>	1.95	4.0	<b>3.34</b>	1.99	4.0
<b>4.89</b>	2.92	3.0 <sup>2</sup>	<b>4.52</b>	2.70	2.8 <sup>3</sup>

Примечание. <sup>1</sup>Электролита в литий-серной ячейке в количестве 4 мкл/мА·ч было недостаточно для заполнения пор сепаратора.

<sup>2</sup>Электролит в количестве более 3.0 мкл/мА·ч не впитывался в серный электрод.

<sup>3</sup>Электролит в количестве более 2.8 мкл/мА·ч не впитывался в серный электрод.

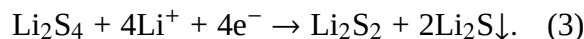
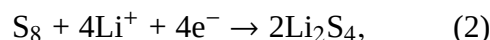
Note. <sup>1</sup>The electrolyte in the lithium-sulfur cell in the amount of 4 μl/mA·h was not enough to fill the pores of the separator.

<sup>2</sup>The electrolyte in an amount of more than 3.0 μl/mA·h was not absorbed into the sulfuric electrode.

<sup>3</sup>The electrolyte in an amount of more than 2.8 μl/mA·h was not absorbed into the sulfuric electrode.

да сравнения и другую информацию (например, данных с внешних датчиков).

смесь сульфида и дисульфида лития:



## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние толщины электродов и фоновой соли на разрядные зависимости ЛСЯ

Проведённые исследования показали, что как поверхностная ёмкость положительных электродов, так и природа анионов фоновых солей оказывают влияние на форму разрядных кривых литий-серных ячеек (рис. 1). На разрядных кривых ЛСЯ наблюдаются две площадки. На высоковольтной площадке происходит электрохимическое восстановление серы и длинноцепных полисульфидов лития (уравнение (2)), а на низковольтной – средне- и короткоцепных полисульфидов лития (уравнение (3)) [13–16]. В рабочем диапазоне напряжений при приемлемой плотности тока (в режиме более 0.1 С) из-за низкой скорости электрохимического восстановления дисульфида лития полного восстановления серы до сульфида лития не происходит, а образуется

С увеличением поверхностной ёмкости положительных электродов глубина электрохимического восстановления серы первоначально увеличивается, а затем снижается. Наибольшая глубина электрохимического восстановления серы в ЛСЯ с электролитом на основе LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> составляет около 1350 мА·ч/г(S) и достигается при поверхностной ёмкости серного электрода 2.5 мА·ч/см<sup>2</sup> (рис. 1, б и рис. 2, з). Максимальная глубина электрохимического восстановления серы в ЛСЯ с электролитами на основе LiClO<sub>4</sub> составляет 1250 мА·ч/г(S) при поверхностной ёмкости 2.75 мА·ч/см<sup>2</sup> (рис. 1, а и 2, в). Вне зависимости от природы фоновой соли изменение ёмкости ЛСЯ происходит за счёт ёмкости, отдаваемой на низковольтной разрядной площадке. Первоначально, по мере увеличения поверхностной ёмкости серных электродов, длина низковольтной площадки увеличивается, а затем начинает снижаться. Исключение

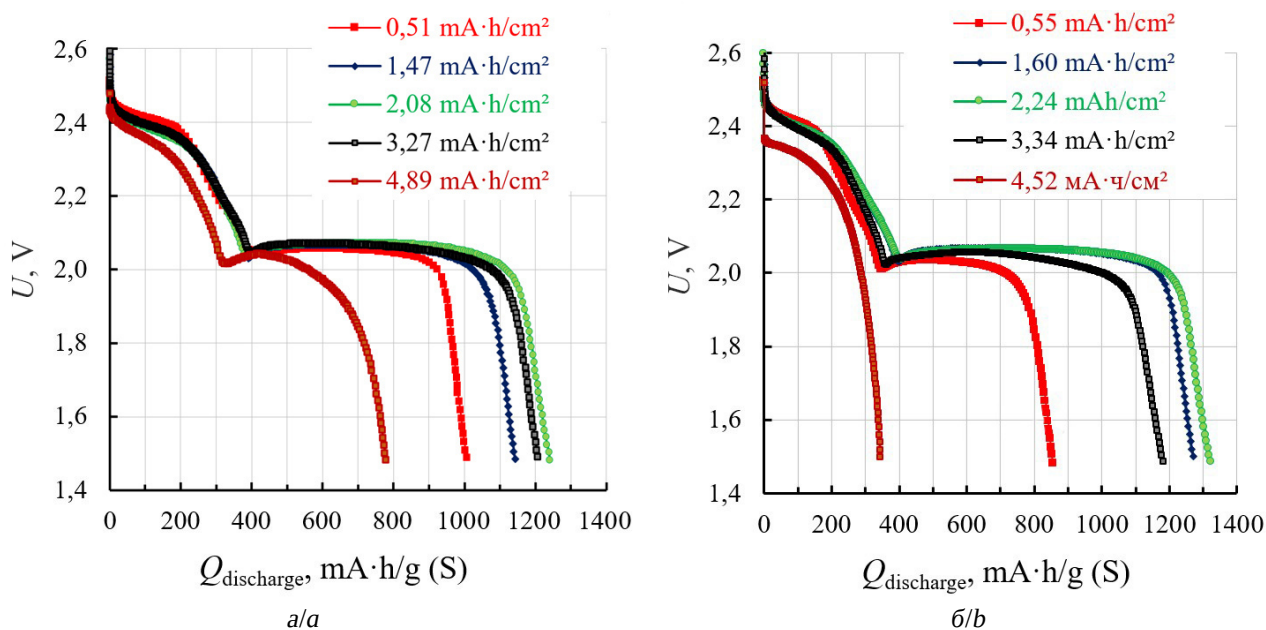


Рис. 1. Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на форму разрядных кривых литий-серных ячеек и глубину электрохимического восстановления серы (1-й цикл): *a* – 1M LiClO<sub>4</sub> в сульфолане, *b* – 1M LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> в сульфолане

Fig. 1. The effect of the surface capacitance of the positive electrode on the shape of the discharge curves of lithium-sulfur cells and the depth of the electrochemical reduction of sulfur (1st cycle): *a* – 1M LiClO<sub>4</sub> in sulfolane, *b* – 1M LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> in sulfolane

составляют ЛСЯ с положительными электродами с поверхностной ёмкостью более 4.5 mA·ч/cm<sup>2</sup>.

Разрядное напряжение как на высоковольтной, так и низковольтной разрядных площадках ЛСЯ с положительными электродами большой ёмкости ( $Q > 4.5 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$ ) и электролитом на основе перхлората лития существенно ниже, чем для ЛСЯ с электродами меньшей ёмкости (см. рис. 1, *a*). Также увеличение поверхностной ёмкости положительного электрода приводит и к изменению формы разрядной кривой – на низковольтной площадке она становится более полой.

Разрядное напряжение ЛСЯ с положительными электродами большой ёмкости и электролитом на основе трифторметансульфоната лития также существенно ниже по сравнению с разрядным напряжением ЛСЯ с электродами меньшей ёмкости (см. рис. 1, *b*). Кроме того, на разрядной кривой

этих ячеек низковольтная площадка отсутствует.

Зависимости разрядной ёмкости ЛСЯ от поверхностной ёмкости положительных электродов имеют колоколообразную форму (см. рис. 2). Первоначальное увеличение глубины восстановления серы является следствием переноса образовавшихся полисульфидов лития из положительного электрода в электролит, размещённый в порах сепаратора. Перенос полисульфидов лития из положительного электрода в электролит, размещённый в порах сепаратора, снижает их содержание в положительном электроде, что и приводит к уменьшению его ёмкости по сравнению с теоретически ожидаемой. Характер распределения полисульфидов лития между сепаратором и положительным электродом изменяется по мере увеличения его поверхностной ёмкости. С увеличением поверхностной ёмкости положительных электродов доля полисульфидов лития, переносимая из положительного

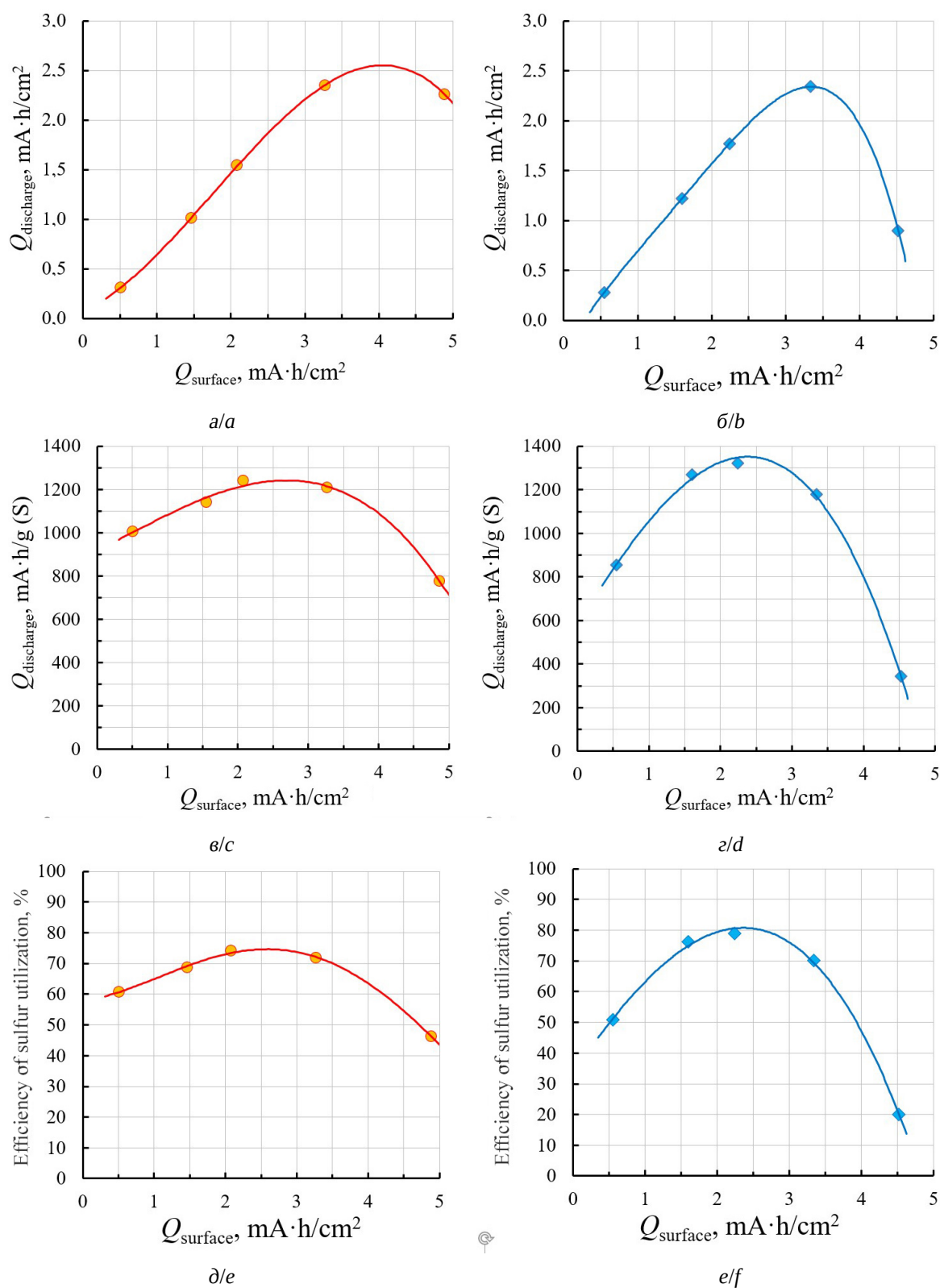


Рис. 2. Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на глубину электрохимического восстановления серы (1-й цикл): а, в, д – 1М LiClO<sub>4</sub> в сульфолане, б, г, е – 1М LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> в сульфолане

Fig. 2. The effect of the surface capacitance of the positive electrode on the depth of the electrochemical reduction of sulfur (1st cycle): a, c, e – 1M LiClO<sub>4</sub> in sulfolane, b, d, f – 1M LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> in sulfolane

электрода в сепаратор, уменьшается. В результате этого и происходит увеличение эффективности использования образовавшихся полисульфидов лития.

Однако при дальнейшем увеличении поверхностной ёмкости серных электродов перенос полисульфидов лития из тыльных областей в лицевые области положительного электрода приводит к их пассивации, что затрудняет электрохимические превращения полисульфидов лития и, как следствие, снижает разрядную ёмкость литий-серных ячеек.

Таким образом, колоколообразная форма зависимостей глубины электрохимического восстановления серы и эффективности её использования от величины поверхностной ёмкости положительных электродов, с одной стороны, является следствием перераспределения полисульфидов лития между сепаратором, лицевыми и тыльными областями положительного электрода, а с другой стороны, пассивации лицевых областей положительного электрода труднорастворимыми в электролите твердофаз-

ными продуктами электрохимических реакций.

*Влияние поверхностной ёмкости электродов на разрядное напряжение ЛСЯ*

При увеличении поверхностной ёмкости серных электродов разрядное напряжение ЛСЯ на высоковольтной площадке практически линейно уменьшается, а на низковольтной площадке проходит через максимум (рис. 3). Природа аниона фоновой соли оказывает влияние на зависимости изменения разрядных напряжений на высоковольтных и низковольтных площадках разрядных кривых ЛСЯ. На фоне перхлората лития разрядное напряжение на высоковольтной площадке с увеличением поверхностной ёмкости серных электродов изменяется сильнее, чем на фоне трифторметансульфоната лития. На низковольтной площадке с увеличением поверхностной ёмкости положительного электрода разрядное напряжение ЛСЯ с электролитами на основе трифторметансульфоната лития изменяется сильнее, чем

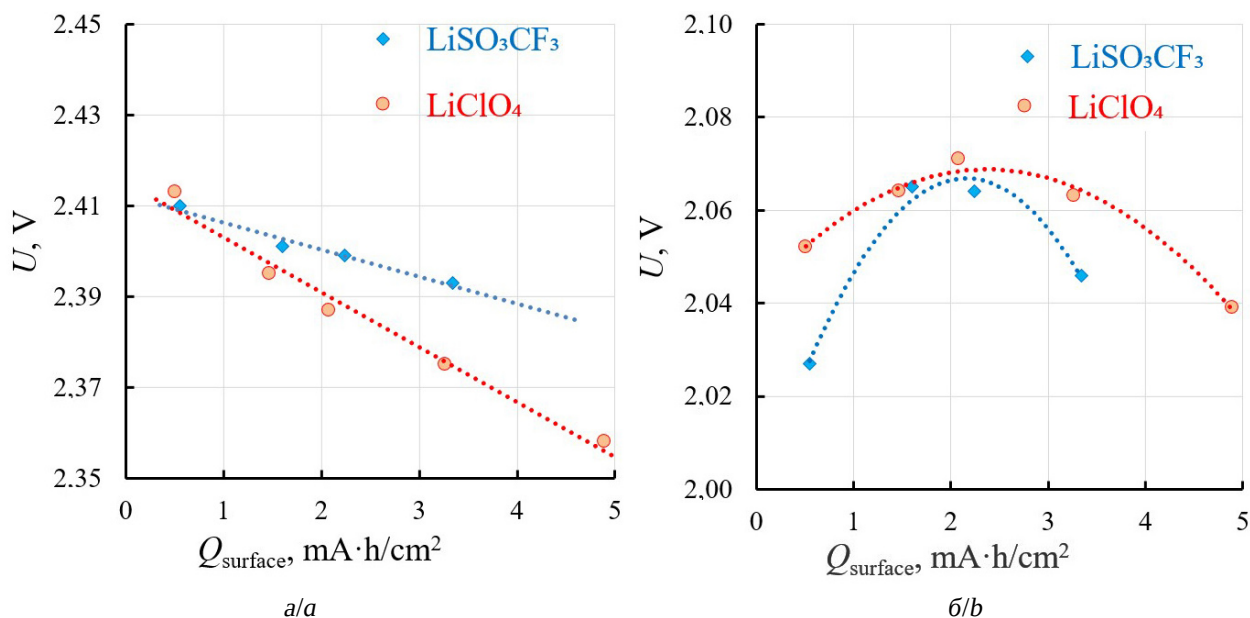


Рис. 3. Влияние поверхностной ёмкости серного электрода на потенциалы высоковольтной (а) и низковольтной (б) площадок на разрядных кривых ЛСЯ (1-й цикл)

Fig. 3. The effect of the surface capacitance of the sulfur electrode on the potentials of the high-voltage (a) and low-voltage (b) pads on the discharge curves of the LSC (1st cycle)

с электролитами, содержащими перхлорат лития.

Снижение разрядного напряжения на высоковольтной площадке указывает на то, что увеличение поверхностной ёмкости положительного электрода приводит к уменьшению скорости электрохимического восстановления длиноцепных полисульфидов лития ( $n > 4$ ). Вероятно, это вызвано двумя причинами – увеличением омического сопротивления слоя электролита, размещенного в углеродном каркасе положительного электрода, и возрастанием перенапряжения процесса электрохимического восстановления длиноцепных полисульфидов лития вследствие пассивации поверхности углеродных частиц в лицевой области положительного электрода труднорастворимыми продуктами электрохимических реакций (серой и сульфидом лития) в результате вытеснения электрохимических процессов из тыльных областей электрода в лицевые.

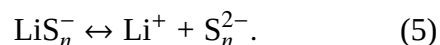
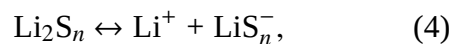
Более существенное уменьшение разрядного напряжения ЛСЯ с электролитом на основе перхлората лития указывает на меньшую глубину проникновения электрохимической реакции в объём серного электрода по сравнению с электролитами на основе трифторметансульфоната лития. В целом, как следует из величин разрядных напряжений ЛСЯ, на высоковольтных площадках увеличение поверхностной ёмкости положительных электродов приводит к уменьшению средней скорости электрохимического восстановления длиноцепных полисульфидов лития. Наиболее быстро она уменьшается для ячеек с электролитами на основе перхлората лития.

Колоколообразная зависимость изменения разрядного напряжения ЛСЯ на низковольтных площадках указывает на действие, по крайней мере, двух факторов. Первоначальное увеличение разрядного напряжения на низковольтной площадке, происходящее по мере увеличения поверхностной ёмкости серных электродов, может быть объяснено возрастанием концентрации средне- и короткоцепных полисульфидов лития в ли-

цевых областях положительного электрода в результате их переноса из тыльных областей. Последующее уменьшение разрядного напряжения на низковольтных площадках, вероятно, вызвано увеличением степени пассивации лицевых областей положительных электродов по мере увеличения их поверхностной ёмкости. Более пологая зависимость изменения разрядного напряжения ЛСЯ на низковольтной площадке с электролитами на основе перхлората лития, чем с электролитами на основе трифторметансульфоната лития, возможно, обусловлена меньшей подвижностью полисульфидов лития в молекулярной форме по сравнению с ионной.

Различия в глубине проникновения электрохимических реакций в объём положительного электрода может быть объяснено различиями в формах существования полисульфидов лития в электролитных растворах перхлората и трифторметансульфоната лития, поскольку именно формы существования полисульфидов лития в растворах определяют их реакционную способность. Наибольшей реакционной способностью обладают длиноцепные полисульфиды лития в молекулярной форме. По мере уменьшения длины полисульфидной цепи реакционная способность полисульфидов лития снижается. В моно- и дианионной форме полисульфиды лития обладают меньшей реакционной способностью, чем в молекулярной форме.

Полисульфиды лития являются солями полисульфановых кислот и в полярных средах подвергаются электролитической диссоциации по первой или второй ступеням:



Степень электролитической диссоциации полисульфидов лития определяется длиной полисульфидной цепи, полярностью и сольватирующей способностью растворителей, присутствием в системе других литиевых солей.

Перхлорат лития хорошо диссоциирует в сульфолановых электролитных растворах [17] и сдвигает равновесие электролитической диссоциации полисульфидов лития в сторону образования молекулярных форм. Поскольку трифторметансульфонат лития в сульфолановых растворах диссоциирует в меньшей степени, чем перхлорат лития, полисульфиды лития в электролитных системах на основе трифторметансульфоната лития в большей степени присутствуют в анионных формах.

Молекулярные формы полисульфидов лития более легко подвергаются электрохимическому восстановлению, чем анионные формы вследствие частичной компенсации отрицательного заряда на концевых атомах серы катионами лития. Поскольку скорость электрохимического восстановления серы уменьшается по мере увеличения степени её восстановления (плотности отрицательного заряда на атоме серы), следовало бы ожидать, что и большая глубина восстановления серы, и более высокая скорость процессов электрохимических превращений полисульфидов лития будут достигаться в ячейках с электролитами на основе перхлората лития, чем на основе трифторметансульфоната лития. Однако исходя из уравнения (1) можно полагать, что глубина проникновения в пористый электрод реакций электрохимических превращений полисульфидов лития в электролитах на основе трифторметансульфоната лития выше, чем перхлората лития. Это означает, что в электролитных системах на основе трифторметансульфоната лития процессы электрохимических превращений полисульфидов лития распределены по объёму положительного электрода более равномерно, чем в электролитных системах на основе перхлората лития.

Вследствие более низкой скорости электрохимического восстановления короткоцепных полисульфидов лития ( $n < 4$ ) по сравнению со скоростью восстановления длинноцепных полисульфидов лития, глубина проникновения процесса их восстанов-

ления в объём положительного электрода больше, чем в случае длинноцепных полисульфидов лития. По мере увеличения поверхностной ёмкости положительных электродов концентрация короткоцепных полисульфидов лития в лицевой области положительного электрода в процессе разряда ЛСЯ увеличивается, что и приводит к увеличению скорости их электрохимического восстановления и увеличению разрядного напряжения на низковольтной площадке. При достижении поверхностной ёмкости более 2.2–2.3 мА·ч/см<sup>2</sup> концентрация короткоцепных полисульфидов лития в реакционной зоне становится критической, что приводит к интенсивной пассивации поверхности углеродных частиц, входящих в состав положительного электрода, труднорастворимыми продуктами – дисульфидом и сульфидом лития – и, как следствие, снижению разрядного напряжения.

#### *Влияние поверхностной ёмкости серных электродов на скорость снижения ёмкости ЛСЯ в процессе циклирования*

В процессе зарядно-разрядного циклирования ёмкость литий-серных ячеек снижается (рис. 4). На зависимостях ёмкости ЛСЯ от количества зарядно-разрядных циклов можно выделить два участка, различающихся скоростью снижения ёмкости. На первом участке наблюдается более быстрое снижение ёмкости ЛСЯ, чем на втором. Кроме того, скорость и глубина снижения ёмкости на первом участке зависят как от поверхностной ёмкости положительных электродов, так и природы фоновой соли. На втором участке скорость снижения ёмкости слабо зависит от толщины электрода и свойств фоновой соли.

Скорость снижения ёмкости литий-серных ячеек на начальном этапе циклирования с электролитами на основе растворов перхлората лития в сульфолане выше, чем с электролитами на основе трифторметансульфоната лития. С увеличением толщины серного электрода глубина падения их ёмкости на начальном участке увеличивается.



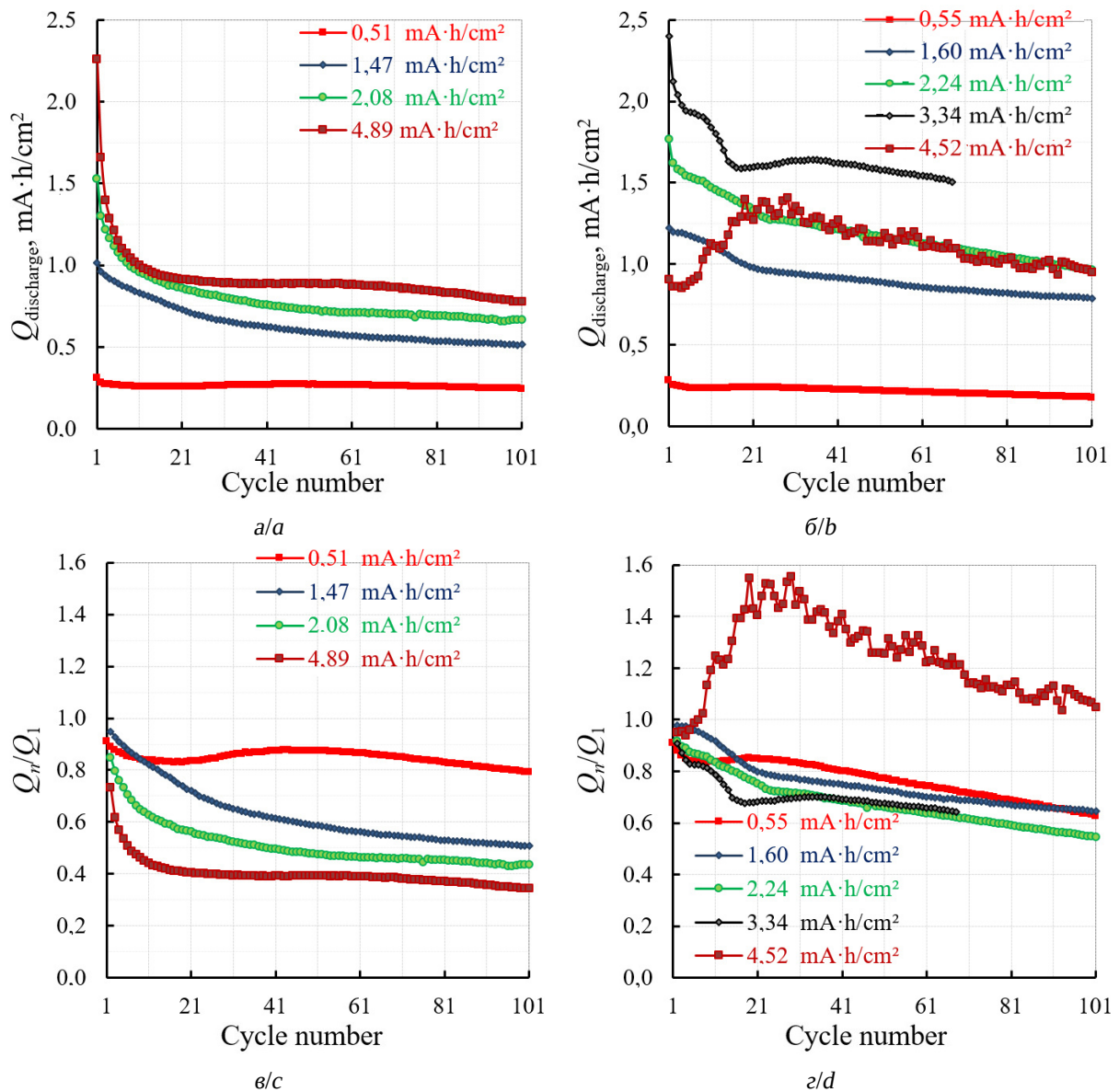


Рис. 4. Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на изменение удельной разрядной ёмкости литий-серных ячеек в процессе циклирования: а, в – 1M LiClO<sub>4</sub> в сульфолане, б, г – 1M LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> в сульфолане  
 Fig. 4. The effect of the surface capacitance of the positive electrode on the change in the specific discharge capacitance of lithium-sulfur cells during cycle life: a, c – 1M LiClO<sub>4</sub> in sulfolane, b, d – 1M LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> in sulfolane

Особенно существенно – до 60% от начального значения – снижается ёмкость электродов с поверхностной ёмкостью более 4-5 mA·ч/cm<sup>2</sup>. Сильная зависимость глубины снижения ёмкости ЛСЯ на начальных этапах циклирования от поверхностной ёмкости положительных электродов подтверждает гипотезу перераспределения серы по объёму электрода в процессе циклирования.

Чем больше поверхностная ёмкость, тем толще электрод и тем сильнее происходит вытеснение серы из тыльных областей положительного электрода в его лицевые области в процессе циклирования ЛСЯ.

Скорость снижения ёмкости на втором, более пологом, участке слабо зависит от толщины электродов и природы аниона фоновой соли. Этот факт подтверждает гипоте-



зу о том, что на втором участке зависимостей  $Q - n$  ёмкость ЛСЯ снижается в результате микрокапсулирования серы в порах углеродных частиц, разрушения структуры электрода и деструкции компонентов электролитных систем, поскольку эти процессы не зависят от поверхностной ёмкости, а всецело определяются удельным количеством электричества, прошедшем через электрод в процессе циклирования.

Быстрое уменьшение ёмкости ЛСЯ на начальных этапах циклирования обусловлено в основном перераспределением серы по объёму положительного электрода. Поскольку в электролитных системах на основе перхлората лития электрохимические реакции в большей степени вытесняются на поверхность положительного электрода, чем в электролитах на основе трифторметансульфоната лития, скорость снижения ёмкости ЛСЯ в перхлоратных растворах выше, чем в трифторметансульфонатных (см. рис. 4).

Разрядная ёмкость ЛСЯ с электролитами на основе трифторметансульфоната лития также быстро снижается на начальном этапе циклирования (см. рис. 4, б). Однако глубина снижения ёмкости существенно ниже, чем в случае электролитов на основе перхлората лития. Увеличение поверхностной ёмкости электродов приводит к возрастанию глубины её снижения на начальном этапе циклирования. Скорость снижения разрядной ёмкости ЛСЯ с электролитами на основе трифторметансульфоната лития на втором этапе циклирования не зависит от поверхностной ёмкости положительных электродов.

Влияние природы аниона фоновой соли на скорость снижения ёмкости ЛСЯ в процессе циклирования наиболее ярко проявляется на нормированных кривых зависимостей ёмкости ЛСЯ от количества циклов (см. рис. 4, в, г).

Неравномерное распределение электрохимических реакций по объёму положительного электрода приводит и к неравномерному распределению и твёрдофазных про-

дуктов реакций – серы и сульфида лития. В результате этого происходит пассивация части поверхности положительных электродов и исключение серы и сульфида лития, осадившихся на запассивированных поверхностях положительных электродов, из электрохимических реакций. И пассивация поверхности положительных электродов, и исключение активного материала положительного электрода из электрохимических реакций – все это приводит, в конечном итоге, к уменьшению ёмкости литий-серных ячеек.

#### *Влияние поверхностной ёмкости серных электродов на кулоновскую эффективность циклирования ЛСЯ и их саморазряд*

Кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ также зависит от поверхностной ёмкости положительных электродов (рис. 5). Этот факт можно объяснить следующим. В наших экспериментах разряд и заряд ЛСЯ производился в гальваностатическом режиме при одинаковых значениях разрядного и зарядного тока вне зависимости от поверхностной ёмкости положительных электродов. Поэтому время заряда и разряда ЛСЯ увеличивалось по мере увеличения поверхностной ёмкости электродов. Кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ определяется скоростью и временем взаимодействия растворённых в электролите полисульфидов лития с металлическим литиевым электродом. Поскольку по мере увеличения поверхностной ёмкости положительных электродов время заряда и разряда увеличивалось, кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ снижалась с электролитами на основе перхлората лития практически линейно и не линейно с электролитом на основе  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  (см. рис. 5). Более высокая кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ с электролитами на основе  $\text{LiClO}_4$  объясняется лучшей пассивирующей способностью по отношению к металлическому литию перхлоратных анионов по сравнению с трифторметансульфонатными.

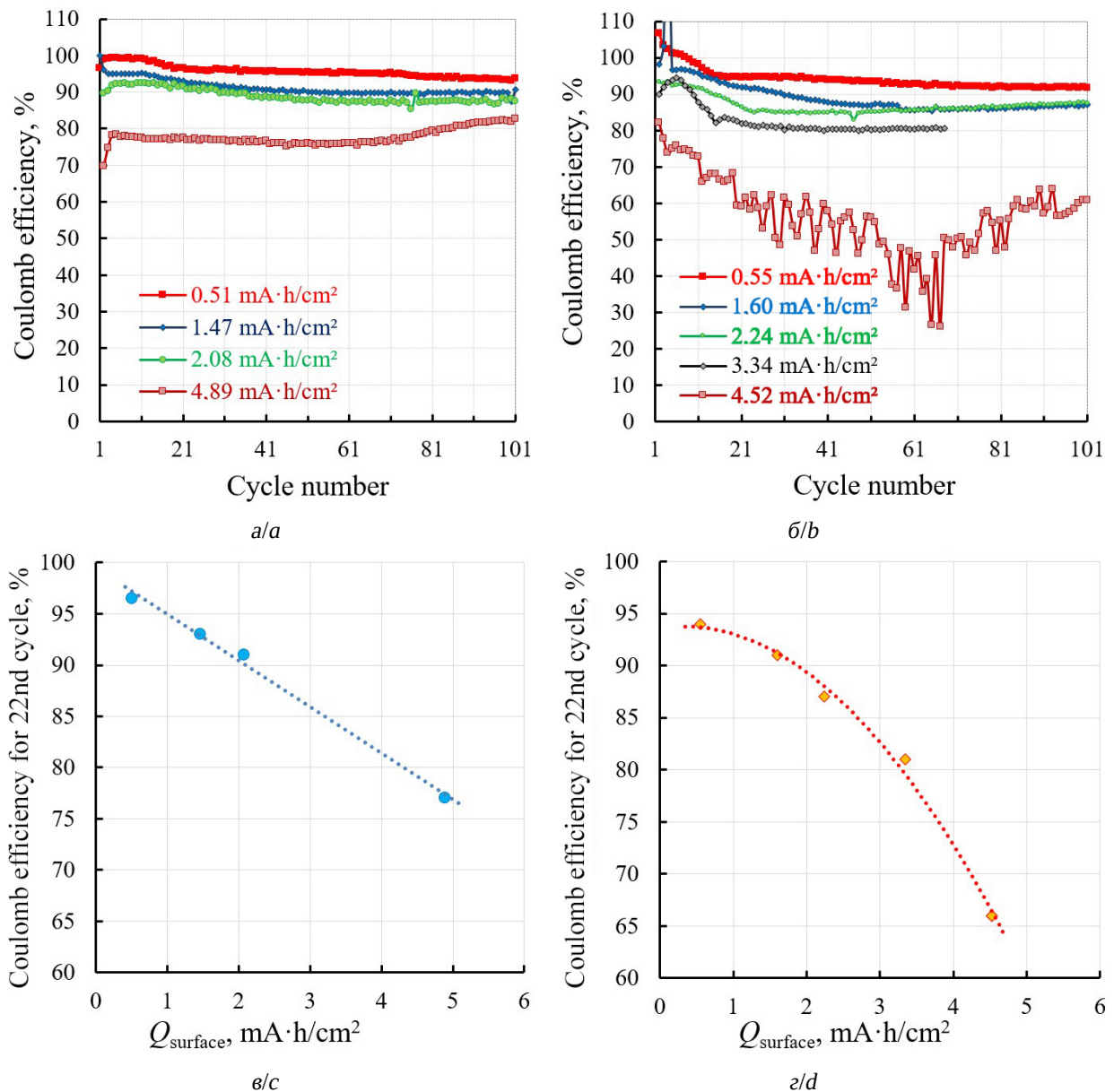


Рис. 5. Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на кулоновскую эффективность циклирования литий-серных ячеек: а, в –  $1\text{M LiClO}_4$  в сульфолане, б, г –  $1\text{M LiSO}_3\text{CF}_3$  в сульфолане

Fig. 5. The effect of the surface capacitance of the positive electrode on Coulomb efficiency of the cycle life of lithium-sulfur cells: а, с –  $1\text{M LiClO}_4$  in sulfolane; б, д –  $1\text{M LiSO}_3\text{CF}_3$  in sulfolane

Скорость саморазряда несколько выше в ЛСЯ с электролитами на основе перхлората лития, чем с электролитами на основе трифторметансульфоната лития. Влияние природы аниона фоновой соли на скорость саморазряда указывает на то, что она определяется не только скоростью межэлектродного переноса полисульфидов лития, рас-

творенных в электролите, но и скоростью их химического взаимодействия с металлическим литиевым электродом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Литий-серные аккумуляторы являются аккумуляторами с жидким катодом, по-

сколькx активные материалы положительного электрода – сера и промежуточные продукты её электрохимического восстановления, полисульфиды лития, – растворены в электролите. Электрохимические превращения серы и полисульфидов лития происходят на поверхности углеродных частиц пористого положительного электрода. Проведённое исследование показало, что причиной снижения ёмкости ЛСЯ на начальном этапе циклирования является вытеснение серы из тыльных областей пористого положительного электрода на лицевые. В результате этого процесса в лицевых областях пористого положительного электрода происходит пассивация поверхности углеродных частиц труднорастворимыми продуктами электрохимических реакций – серой и сульфидом лития. Пассивация поверхности углеродных частиц приводит к уменьшению общей рабочей поверхности положительного электрода и исключению серы и сульфида лития, осадившихся на запассивированных поверхностях, из электрохимических реакций.

Степень пассивации поверхности углеродных частиц определяется глубиной проникновения электрохимических реакций в объём пористого серного электрода, которая зависит от электропроводности электролитного раствора и скоростей электрохимических превращений серы и полисульфидов лития различной размерности.

Скорость электрохимических превращений полисульфидов лития определяется длиной полисульфидной цепи и степенью их ионизации. Наибольшей скоростью электрохимических превращений обладают длиноцепные полисульфиды лития, находящиеся в электролитных растворах в молекулярной форме.

Степень ионизации полисульфидов лития в электролитных растворах определяется концентрацией и константами электролитической диссоциации электролитных солей. С увеличением концентрации и констант диссоциации литиевых солей степень

ионизации полисульфидов лития уменьшается.

В сульфолановых растворах перхлорат лития диссоциирует сильнее, чем трифторметансульфонат лития. Поэтому полисульфиды лития, особенно средне- и короткоцепные, в электролитных растворах на основе перхлората лития обладают бóльшей электрохимической активностью, чем в растворах на основе трифторметансульфоната лития.

Поскольку скорость электрохимических превращений полисульфидов лития в электролитах на основе трифторметансульфоната лития ниже, чем в электролитах на основе перхлората лития, глубина проникновения реакций электрохимических превращений полисульфидов лития в объём пористого электрода в трифторметансульфонатных электролитных системах выше, чем в перхлоратных. Поэтому реакции электрохимического восстановления полисульфидов лития в литий-серных ячейках с электролитами на основе  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  более равномерно распределяются по объёму положительного электрода, чем в ячейках с электролитами на основе  $\text{LiClO}_4$ . Следствиями этого являются меньшая скорость снижения ёмкости на начальных этапах циклирования и более глубокое восстановление серы в ЛСЯ с электролитами на основе  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  по сравнению с  $\text{LiClO}_4$ .

Для достижения максимально возможной удельной энергии литий-серных аккумуляторов с электролитами на основе сульфолана поверхностная ёмкость положительных электродов должна лежать в диапазоне 2-3  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$ . При выборе электролитной соли необходимо иметь в виду, что природа аниона фоновой соли оказывает существенное влияние на скорость электрохимического восстановления полисульфидов лития, а следовательно, и на равномерность распределения электрохимических процессов по объёму положительного электрода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beyond Li-Ion High Energy & Power Cells Market: [презентация] / Shmuel De-Leon Energy, Ltd. 2018. URL: <https://www.sdle.co.il/wp-content/uploads/2018/12/27-Beyond-Li-Ion-battery-High-Energy-and-Power-Cells-Market2018-for-conferences.pdf> (дата обращения: 26.09.2022).
2. Risse S., Angioletti-Uberti S., Dzubiella J., Ballauff M. Capacity fading in lithium/sulfur batteries: A linear four-state model // *J. Power Sources*. 2014. № 267. P. 648–654. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.076>
3. Mikhaylik Y. V., Akridge J. R. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151, № 11. P. A1969–A1976. <https://doi.org/10.1149/1.1806394>
4. Newman J. S., Tobias C. W. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1962. Vol. 109. P. 1183–1191.
5. Newman J., Thomas-Alyea E. K. *Electrochemical System*. 3rd ed. Canada : John Wiley & Sons, 2014. 641 p.
6. Ксенжек О. С. Пористые электроды. Теория, методы исследования, некоторые вопросы применения: дис. ... д-ра хим. наук. Днепропетровск, 1965. 298 с.
7. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries* / eds. T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue. Springer, 2014. Vol. 58. 476 p. (Modern Aspects of Electrochemistry). <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
8. Мочалов С. Э., Антипин А. В., Нургалиев А. Р., Колосницын В. С. Многоканальный потенциостат-гальваностат для циклических испытаний аккумуляторов и электрохимических ячеек // *Электрохимическая энергетика*. 2015. Т. 15, № 1. С. 45–50.
9. Мочалов С. Э., Антипин А. В., Колосницын В. С. Многоканальное устройство тестирования вторичных химических источников тока и электрохимических ячеек // *Научное приборостроение*. 2009. Т. 19, № 3. С. 88–92.
10. Мочалов С. Э., Антипин А. В., Нургалиев А. Р., Колосницын Д. В., Колосницын В. С. Аппаратно-программный комплекс для исследования зарядно-разрядных характеристик вторичных химических источников тока // *Приборы и техника эксперимента*. 2021. № 4. С. 133–140. <https://doi.org/10.31857/S0032816221040078>
11. Свид. 2021668129 РФ. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. «ElChemLab, DATA Analyzer ver. 2.0» / Д. В. Колосницын ; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Оpubл. 10.11.2021. Реестр программ для ЭВМ. 1 с.
12. Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В. Автоматизация обработки данных электрохимических исследований аккумуляторных ячеек // *Электрохимическая энергетика*. 2019. Т. 19, № 4. С. 186–197. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197>
13. Zheng D., Wang G., Liu D., Si J., Ding T., Qu D., Yang X., Qu D. The Progress of Li-S Batteries – Understanding of the Sulfur Redox Mechanism: Dissolved Polysulfide Ions in the Electrolytes // *Advanced Material Technologies*. 2018. Vol. 3, № 9. Article number 1700233. <https://doi.org/10.1002/admt.201700233>
14. Хамитов Э. М., Кузьмина Е. В., Колосницын Д. В., Колосницын В. С. Теоретическое исследование электрохимического восстановления серы в литий-серных ячейках: образование октасульфида лития // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93, № 6. С. 895–899.
15. Schön P., Krewer U. Revealing the complex sulfur reduction mechanism using cyclic voltammetry simulation // *Electrochimica Acta*. 2021. Vol. 373, № 12. Article number 137523. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137523>
16. Zou Q., Lu Y.-C. Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV-vis Spectroscopic Study // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7. P. 1518–1525. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00228>
17. Колосницын В. С., Шеина Л. В., Мочалов С. Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане // *Электрохимия*. 2008. Т. 44, № 5. С. 620–623.

## REFERENCES

1. Beyond Li-Ion High Energy & Power Cells Market: [Presentation]. Shmuel De-Leon Energy, Ltd. 2018. Available at: <https://www.sdle.co.il/wp-content/uploads/2018/12/27-Beyond-Li-Ion-batteryHigh-Energy-and-Power-Cells-Market2018-for-conferences.pdf> (accessed 26 September 2022).
2. Risse S., Angioletti-Uberti S., Dzubiella J., Ballauff M. Capacity fading in lithium/sulfur batteries: A linear four-state model. *J. Power Sources*, 2014, no. 267, pp. 648–654. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.076>
3. Mikhaylik Y. V., Akridge J. R. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 11, pp. A1969–A1976. <https://doi.org/10.1149/1.1806394>
4. Newman J. S., Tobias C. W. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1962, vol. 109, pp. 1183–1191.

5. Newman J., Thomas-Alyea E. K. *Electrochemical System*. 3rd ed. Canada, John Wiley & Sons, 2014. 641 p.
6. Ksenzhek O. S. Porous electrodes. Theory, research methods, some questions of application: Thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences. Dnepropetrovsk, 1965. 298 p.
7. Jow T. R., Xu K., Borodin O., Ue M., eds. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. Springer, 2014, vol. 58, 476 p. (Modern Aspects of Electrochemistry). <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
8. Mochalov S. E., Antipin A. V., Nurgaliev A. R., Kolosnitsyn V. S. Multichannel potentiostat-galvanostat for battery and electrochemical cells cycling. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 45–50 (in Russian).
9. Mochalov S. E., Antipin A. V., Kolosnitsyn V. S. Multichannel test system for secondary chemical current sources and electrochemical cells. *Nauchnoe priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2009, vol. 19, no. 3, pp. 88–92 (in Russian).
10. Mochalov S. E., Antipin A. V., Nurgaliev A. R., Kolosnitsyn D. V., Kolosnitsyn V. S. A hardware and software complex for studying the charge and discharge characteristics of secondary chemical current sources. *Pribory i tekhnika eksperimenta* [Instruments and Experimental Techniques], 2021, no. 4, pp. 133–140 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0032816221040078>
11. Program for computer “*EIChemLab, DATA Analyzer ver. 2.0*”, certificate 2021668129 RF. D. V. Kolosnitsyn. Owner Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (RU). Published 10 November 2021. 1 p.
12. Kolosnitsyn D. V., Kuzmina E. V., Karaseva E. V. Automation of Data Processing of Electrochemical Studies of Battery Cells. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 186–197 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197>
13. Zheng D., Wang G., Liu D., Si J., Ding T., Qu D., Yang X., Qu D. The Progress of Li-S Batteries – Understanding of the Sulfur Redox Mechanism: Dissolved Polysulfide Ions in the Electrolytes. *Advanced Material Technologies*, 2018, vol. 3, no 9, article no. 1700233. <https://doi.org/10.1002/admt.201700233>
14. Khamitov E. M., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn D. V., Kolosnitsyn V. S. Theoretical study of the electrochemical reduction of sulfur in lithium–sulfur cells: The formation of lithium octasulfide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019, vol. 93, no. 6, pp. 1111–1115.
15. Schön P., Krewer U. Revealing the complex sulfur reduction mechanism using cyclic voltammetry simulation. *Electrochimica Acta*, 2021, vol. 373, no. 12, article number 137523. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137523>
16. Zou Q., Lu Y.-C. Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV-vis Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, vol. 7, pp. 1518–1525. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00228>
17. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of solutions of lithium salts in sulfolan. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 2008, vol. 44, no. 5, pp. 575–578. <https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>

---

Поступила в редакцию 13.10.22; одобрена после рецензирования 24.10.2022; принята к публикации 18.11.2022  
The article was submitted 13.10.22; approved after reviewing 24.10.2022; accepted for publication 18.11.2022

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 129–138

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 129–138

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-129-138>, EDN: HDLCBD

Научная статья

УДК 544.6:621.355

## ТИТАНАТ ЛИТИЯ, ДОПИРОВАННЫЙ НЕОДИМОМ, КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

П. В. Корнев<sup>1,2</sup>, Т. Л. Кулова<sup>1</sup>, А. А. Кузьмина<sup>1</sup>, А. М. Скундин<sup>1✉</sup>, Е. С. Кошель<sup>3</sup>, В. М. Климова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4

<sup>2</sup>ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В. Н. Гулидова»  
Россия, 660123, г. Красноярск, Транспортный проезд, д. 1г

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН  
Россия, 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 31

<sup>4</sup>АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов  
имени академика А. А. Бочвара»  
Россия, 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а

**Корнев Павел Валентинович**, технолог, [pas-kornev@rambler.ru](mailto:pas-kornev@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4475-4598>

**Кулова Татьяна Львовна**, доктор химических наук, заведующий лабораторией, [tkulova@mail.ru](mailto:tkulova@mail.ru),  
<https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

**Кузьмина Анна Александровна**, кандидат химических наук, научный сотрудник, [nyurka\\_92@mail.ru](mailto:nyurka_92@mail.ru),  
<https://orcid.org/0000-0002-4748-9128>

**Скундин Александр Мордухаевич**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, [askundin@mail.ru](mailto:askundin@mail.ru),  
<https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

**Кошель Елизавета Сергеевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [lizaveta567@yandex.ru](mailto:lizaveta567@yandex.ru),  
<https://orcid.org/0000-0001-9999-6888>

**Климова Виктория Михайловна**, научный сотрудник, [viktoriya@rambler.ru](mailto:viktoriya@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4289-5300>

**Аннотация.** Известно, что допированный титанат лития способен обратимо циклироваться в интервале потенциалов от 3 до 0.01 В, и эта способность зависит как от природы допанта, так и от уровня допирования. В настоящей работе исследованы образцы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , допированные Nd в количестве от 0.5 до 2.0%. Показано, что при циклировании в расширенном интервале потенциалов наибольшую ёмкость демонстрируют образцы с уровнем допирования от 0.5 до 1.0%.

**Ключевые слова:** литий-ионный аккумулятор, анод, титанат лития, неодим, допирование

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Исследование в части методов химического анализа выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

**Информация о вкладе авторов.** Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Для цитирования:** Корнев П. В., Кулова Т. Л., Кузьмина А. А., Скундин А. М., Кошель Е. С., Климова В. М. Титанат лития, допированный неодимом, как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 129–138. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-129-138>, EDN: HDLCBD

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

Article

**Neodymium-doped lithium titanate as anode material for lithium-ion batteries**

**P. V. Kornev<sup>1,2</sup>, T. L. Kulova<sup>1</sup>, A. A. Kuz'mina<sup>1</sup>, A. M. Skundin<sup>1✉</sup>, E. S. Koshel<sup>3</sup>, V. M. Klimova<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
31-4 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Joint-stock company "V. N. Gulidov Krasnoyarsk non-ferrous metals plant"  
1g Transportny proezd, 660123 Krasnoyarsk, Russia*

<sup>3</sup>*N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS  
31 Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russia*

<sup>4</sup>*Joint-stock company "Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar"  
5a Rogova St., 123098 Moscow, Russia*

**Pavel V. Kornev**, pas-kornev@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4475-4598>

**Tatiana L. Kulova**, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

**Anna A. Kuz'mina**, nyurka\_92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4748-9128>

**Alexander M. Skundin**, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

**Elizaveta S. Koshel**, lizaveta567@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9999-6888>

**Viktoriya M. Klimova**, viktoriya@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4289-5300>

**Abstract.** Doped lithium titanate is known to be able to reversibly cycle in the potential range from 3 to 0.01 V and this ability depends both on the nature of the dopant and the doping level. In this work  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  samples doped with Nd in the amount of 0.5 to 2.0% were studied. It was shown that while being cycled in the extended potential range, the samples with the doping level from 0.5 to 1.0% demonstrated the highest capacity.

**Keywords:** lithium-ion battery, anode, lithium titanate, neodymium, doping

**Acknowledgments.** The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation. The study in terms of the methods of chemical analysis was carried out with the help of the grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00180).

**Information about the contribution of the authors.** The authors contributed equally to the article. No conflicts of interests were declared.

**For citation:** Kornev P. V., Kulova T. L., Kuz'mina A. A., Skundin A. M., Koshel E. S., Klimova V. M. Neodymium-doped lithium titanate as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 129–138 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-129-138>, EDN: HDLCBD

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

## ВВЕДЕНИЕ

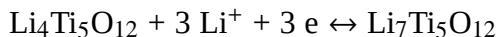
Титанат лития ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , LTO) широко используется в ряде литий-ионных аккумуляторов в качестве активного материала отрицательного электрода (анода при разряде). Титанат лития обладает определёнными преимуществами перед другими анодными материалами, в том числе перед углеродом: способностью работать при высоких плотностях тока, соответствующих режиму 60С, т. е. когда заряд и разряд про-

текает за 1 мин (при этом снижение емкости составляет не более 50% от номинальной емкости), прекрасной циклируемостью, обусловленной практически одинаковым удельным объёмом окисленной и восстановленной формы ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), практически горизонтальной разрядной кривой, что связано с двухфазным механизмом разряда, обусловленным малой взаимной растворимостью  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Один из недостатков титаната лития – относительно невысокая теоретическая удельная емкость, со-



ставляющая 175 мА·ч/г (против 372 мА·ч/г для графита).

Известно, что обратимый процесс внедрения лития в титанат лития



протекает при потенциале около +1.5 В относительно литиевого электрода и при этом при внедрении трех ионов лития средняя степень окисления титана меняется от +4 до +3.4. Именно в этом процессе кристаллическая решетка титаната лития не претерпевает значимых изменений, и деградация отрицательных электродов при интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития практически отсутствует.

Известно также, что титан в титанате лития можно восстановить до степени окисления +3, т. е. принципиально есть возможность внедрить как минимум еще два иона лития. При этом теоретическая удельная емкость титаната лития составила бы 290 мА·ч/г. Однако при таком глубоком литировании (в диапазоне потенциалов от 3 до ~0.01 В) уже наступают необратимые структурные изменения, и емкость электрода быстро снижается при циклировании. В то же время было показано, что допирование титаната лития в определенных случаях приводит к возможности обратимого внедрения пяти ионов лития без необратимых структурных изменений. Так, в [1, 2] было установлено, что допирование титаната лития галлием приводит к увеличению разрядной емкости и стабильности при циклировании в расширенном диапазоне потенциалов. Аналогичный эффект был зафиксирован для титаната лития, допированного европием [3], и для титаната лития, допированного лантаном [4].

Допирование функциональных электродных материалов, в том числе титаната лития посторонними катионами, стало распространенным методом улучшения их электродных характеристик (повышение электронной проводимости достигаемой разрядной емкости, снижение деградации при циклировании и др.). Сообщалось о допировании титаната лития такими элементами, как

магний, алюминий, скандий, хром, ванадий, цинк, никель, кобальт, марганец, вольфрам, ниобий, цирконий и рутений. Особый интерес вызывает допирование титаната лития редкоземельными элементами, в том числе лантаном [4–13], европием [3] и празеодимом [14]. При допировании титаната лития лантаном, как правило, не происходит простого замещения определённого количества атомов титана на атомы лантана, а образуется твёрдый раствор титаната лантана-лития  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  с титанатом лития. В [15] сообщается об исследовании титаната лития, допированного неодимом, но эти результаты представляются сомнительными.

В настоящей работе исследовано влияние допирования титаната лития неодимом на его электрохимические характеристики применительно к использованию в литий-ионных аккумуляторах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез титаната лития, допированного неодимом, проводили с использованием коммерческих реактивов: порошок  $\text{TiO}_2$  (рутил) «осч» со средним размером частиц 10 нм, карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) «осч» со средним размером 70 нм,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  «осч» и  $\text{HNO}_3$  «осч». Стехиометрическую смесь порошков рутила и карбоната лития гомогенизировали на вибрационной дисковой мельнице RS 200 («Retsch», ФРГ) в течение 30 минут, при этом число оборотов варьировали от 200 до 700 в минуту. Отдельно был приготовлен раствор  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ , для чего навеску  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  растворяли в азотной кислоте в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup>.

Гомогенизированную смесь помещали в корундовые лодочки и добавляли раствор  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  с различной концентрацией, причём объем раствора подбирали таким образом, чтобы приготовить пасту. Термообработку пасты проводили в электрической печи SNOL 6,7/1300 (ООО «Снол-Терм», Россия) при температуре 800°C (скорость нагрева 7°C/мин). Длительность изотермической выдержки составила 8 ч. Образцы обо-

значались как LTO-Nd X, где X – процентное содержание неодима в допированном титанате лития. Были исследованы образцы LTO-Nd 0.5, LTO-Nd 1, LTO-Nd 1.5 и LTO-Nd 2.

Электрохимические измерения проводили в стандартных герметичных трехэлектродных электрохимических ячейках, содержащих рабочий электрод (допированный титанат лития), вспомогательный электрод и электрод сравнения, изготовленные из металлического лития. В качестве электролита использовали 1 М LiPF<sub>6</sub> в эквивалентной смеси этиленкарбонат-диэтилкарбонат-диметилкарбонат. Все компоненты электролита были приобретены в компании Aldrich и имели квалификацию «Batterygrade». Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по К. Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 15 ppm.

Активная масса рабочего электрода была изготовлена смешением 80% допированного титаната лития, 15% сажи (Timcall) и 5% связующего поливинилиденфторида, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне. Массу гомогенизировали с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1 в течение 10 мин и наносили на подложку скальпелем. Электроды сушили при температуре 90°C в сушильном шкафу до полного удаления N-метилпирролидона, после чего электроды подвергали прессованию с помощью пресса (давление 2 т) и повторно сушили в течение 8 ч в вакууме при температуре 120–130°C до полного удаления остатков воды. Масса активного компонента (допированного титаната лития) составляла в среднем 8 мг/см<sup>2</sup>.

Гальваностатическое циклирование электрохимических ячеек проводили с помощью гальваностата АЗВРИВК-50–10В (ОАО «Бустер», Россия). Плотности тока при гальваностатическом циклировании составляли 20, 100, 200, 400, 800, 1600 и 3200 мА/г. Диапазон циклирования составлял от 0.01 до 3.0 В. Циклические вольт-

амперометрические измерения проводили с использованием потенциостата Р-20Х («Элинс», Россия).

Морфологию образцов исходного и допированного титаната лития исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 (Германия).

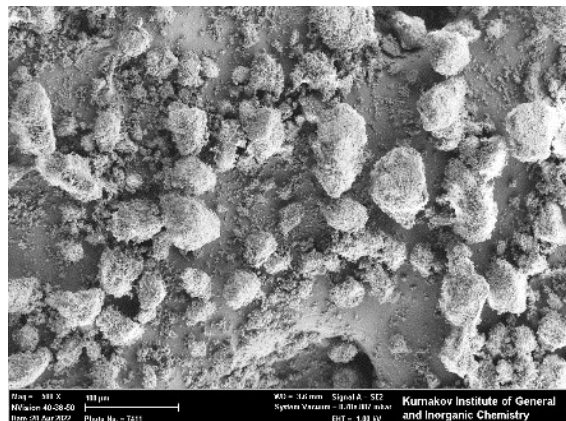
Массовую долю неодима в полученных образцах определяли методом дугового атомно-эмиссионного анализа на спектрометре высокого разрешения «Гранд» («ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Образцы сравнения (ОС) для построения градуировочных графиков готовили механическим смешиванием чистого Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> с образцами сравнения на графитовом порошке в соотношении 1:1 (5 мг Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: 5 мг образца сравнения на графитовом порошке) с содержанием Nd в интервале 0.01–2 мас.%. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и Nd относятся к медленно испаряющимся веществам в плазме дугового разряда, в связи с этим в работе использовали обточенные электроды, в качестве нижнего электрода был выбран электрод с высотой заточенной части 10 мм, внутренним диаметром кратера 2.5 мм, глубиной кратера 2 мм, толщиной стенок 1 мм, в качестве верхнего электрода был выбран электрод, заточенные на конус. На основании кривых выгорания и интенсивности линий Nd выбран ток 15 А, межэлектродное расстояние 3 мм, время экспозиции 60 с, в течение которых происходит полное выгорание Nd.

Фазовый состав образцов устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра D8Advance, Bruker (Германия). Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS-PDF2 (США) Размеры кристаллитов оценивали с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA и TOPA 4.2 (Bruker, Германия).

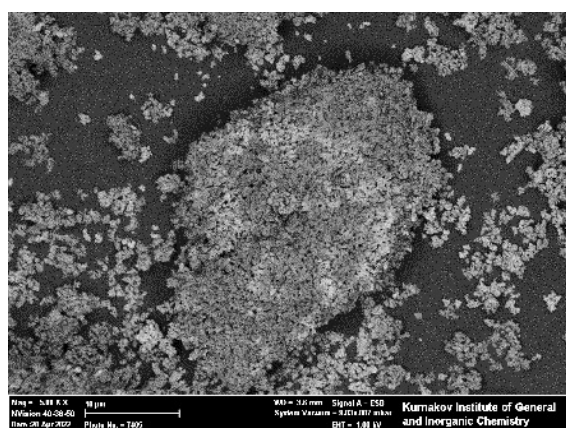
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны электронные микрофотографии образца LTO-Nd 0.5, полученные при разном увеличении. Видно, что ма-

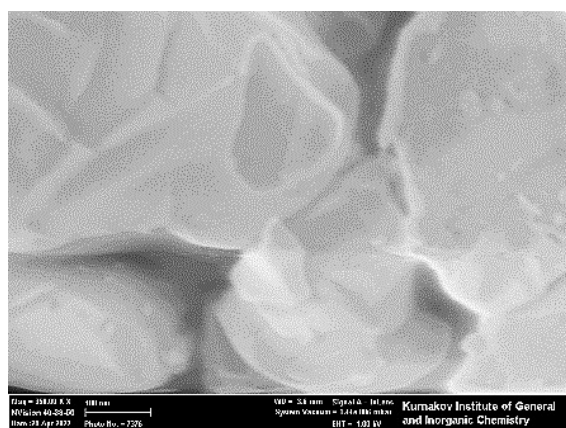
териал состоит из вторичных агломератов с очень большим разбросом по размерам. Из рис. 1, б следует, что агломераты состоят из первичных частиц с характерным разме-



a/a



б/б



в/в

Рис. 1. Электронные микрофотографии образца LTO-Nd 0.5 при разном увеличении

Fig. 1. SEM images of LTO-Nd 0.5 sample at different magnifications

ром 100–200 нм. Первичные частицы хорошо видны на рис. 1, в.

Таким образом, морфология образца LTO-Nd 0.5 принципиально не отличается от морфологии не допированного титаната лития, синтезированного по той же методике. Увеличение количества допанта также практически не сказывалось на морфологии.

Рентгеноструктурный анализ показал, что введение до 2% неодима не приводит к каким-либо принципиальным изменениям кристаллической решётки титаната лития, но параметр решётки несколько увеличивается при увеличении количества допанта (рис. 2).

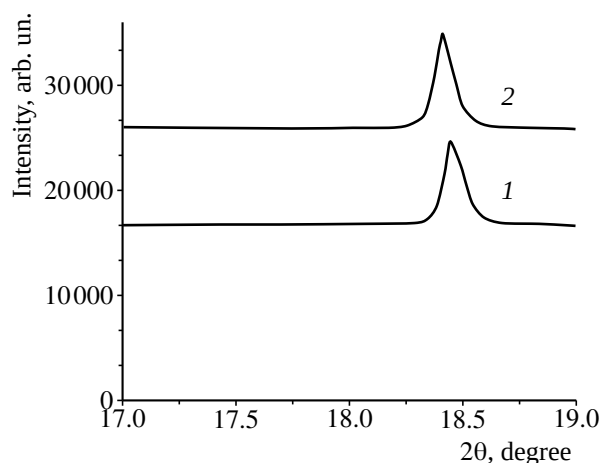


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы образцов LTO-Nd 0.5 (1) и LTO-Nd 2 (2) на участке с максимальной интенсивностью рефлексов на плоскости (111)

Fig. 2. A part of XRD-pattern of LTO-Nd 0.5 (1) and LTO-Nd 2 (2) samples at  $2\theta$  range with maximal reflex Intensity on the plane (111)

Локальный анализ состава допированных образцов показал, что содержание допанта распределено по объёму образцов крайне неравномерно, хотя это и не сказывается на кристаллической структуре.

Рис. 3 показывает зарядные (катодные) и разрядные (анодные) кривые для образца LTO-Nd 0.5, полученные при малой плотности тока 20 мА/г, что соответствует примерно C/9 в течение первых пяти циклов в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3 В. Форма этих кривых в общем соответствует форме

гальваностатических кривых допированного титаната лития [2, 3].

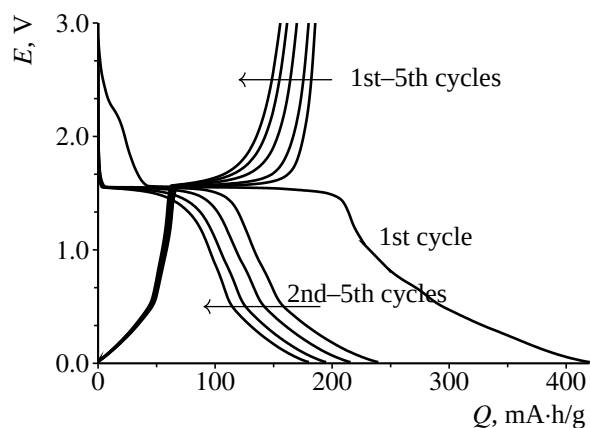


Рис. 3. Зарядные и разрядные кривые первых пяти циклов для образца LTO-Nd 0.5 при плотности тока 20 мА/г

Fig. 3. Charge and discharge curves for the initial 5 cycles of LTO-Nd 0.5 sample at the current density of 20 mA/g

Из рис. 3 видно, прежде всего, что при циклировании в расширенном диапазоне потенциалов электрод на основе титаната лития, допированного неодимом, не претерпевает существенных структурных изменений, свойственных недопированному титанату лития. В этом отношении допирование неодимом приводит к такому же качественному эффекту, как и допирование галлием или европием.

Характерно принципиальное отличие зарядной (катодной) гальваностатической кривой первого цикла от кривых для последующих циклов. Отличие состоит в определённой затрате электричества при потенциалах положительнее 1.57 В (около 42 мА·ч/г) на протекание посторонних восстановительных процессов (скорее всего, восстановление компонентов электролита). Именно эта затрата электричества представляет необратимую потерю ёмкости. Часть необратимых потерь ёмкости приходится на более отрицательные потенциалы. Общая необратимая ёмкость первого цикла (разность между катодной и анодной ёмкостями) составила в данном случае 235 мА·ч/г, что несколько превышает обратимую ёмкость, а также

превышает необратимую ёмкость титаната лития, допированного другими элементами.

На гальваностатических кривых (как зарядных, так и разрядных), зарегистрированных с малой плотностью тока, выделяется характерный горизонтальный участок, соответствующий сосуществованию двух фаз –  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , т. е. протеканию процесса по двухфазному механизму. При заряде после прохождения этого горизонтального участка наблюдается протяжённый участок спада потенциала, соответствующий внедрению дополнительного количества лития с образованием фазы переменного состава. При последующем разряде участок гальваностатической кривой до потенциала горизонтальной площадки описывается двумя почти линейными отрезками, из которых первый участок (при потенциалах до 0.5 В) примерно вдвое больше второго (область потенциалов примерно от 0.5 до 1.55 В). Окончание анодной гальваностатической кривой (область потенциалов положительнее 1.57 В) выражается криволинейным участком, соответствующим сосуществованию неравновесной фазы переменного состава.

В гальваностатических опытах при столь малой плотности тока заметна деградация при циклировании даже на первых пяти циклах. Характерно, что при этом по мере циклирования уменьшается количество электричества в двухфазной области (горизонтальный участок), а количество электричества в диапазоне потенциалов от 0.01 до 1.55 В остаётся постоянным. Качественно такая же картина наблюдалась при допировании титаната лития европием [3].

С увеличением плотности тока циклирования характер гальваностатических кривых изменяется: практически исчезает деградация при циклировании на первых циклах. Типичные данные для циклирования электрода на основе LTO-Nd 0.5 с плотностью тока 100 мА/г (0.625 C) приведены на рис. 4.

Здесь также отмечается необратимая ёмкость первого цикла, но она намного

меньше (55 мА·ч/г или около 40% от обратимой ёмкости), чем при плотности тока 20 мА/г. Анодные гальваностатические кривые для всех пяти циклов и катодные кривые для 2-го – 4-го циклов практически сливаются. В то же время с ростом плотности

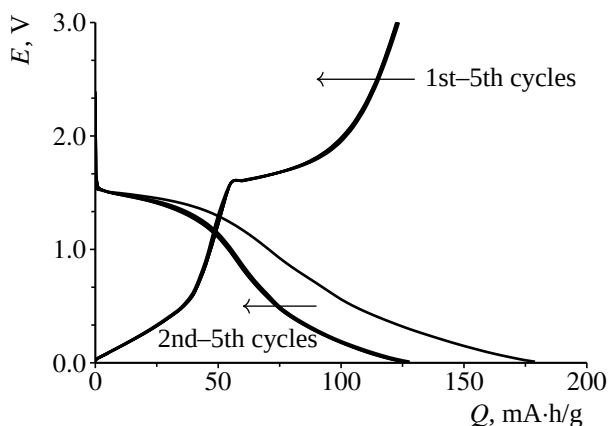


Рис. 4. Зарядные и разрядные кривые первых пяти циклов для образца LTO-Nd 0.5 при плотности тока 100 мА/г

Fig. 4. Charge and discharge curves for the initial 5 cycles of LTO-Nd 0.5 sample at the current density of 100 mA/g

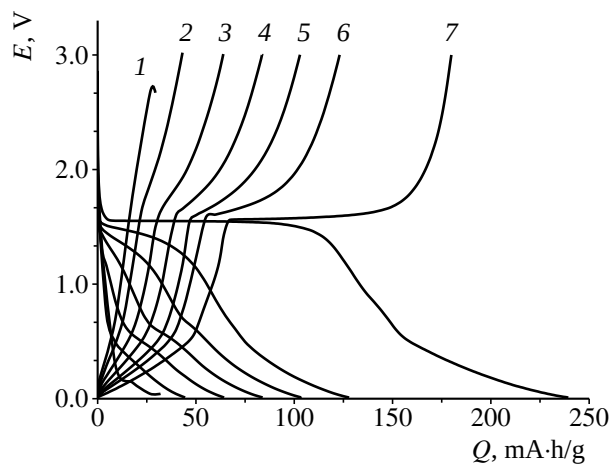


Рис. 5. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые электрода на основе LTO-Nd 0.5 при разных плотностях тока: 1 – 20С, 2 – 10С, 3 – 5С, 4 – 2.5С, 5 – 1.25С, 6 – 0.625С, 7 – С/8 (1С соответствует плотности тока 160 мА/г)

Fig. 5. Charge and discharge curves of the LTO-Nd 0.5-based electrode at different current densities: 1 – 20C, 2 – 10C, 3 – 5C, 4 – 2.5C, 5 – 1.25C, 6 – 0.625C, 7 – C/8 (1C corresponds to 160 mA/g)

тока увеличивается степень неравновесности и сокращается горизонтальный участок.

Более наглядно влияние плотности тока на гальваностатическое поведение образца LTO-Nd 0.5 видно из рис. 5. (Следует заметить, что данные при плотности тока 3200 мА/г имеют значительную погрешность, связанную с дискретным характером регистрации гальваностатической кривой: кривая при этой плотности тока построена всего по пяти точкам.)

Как видно, с ростом плотности тока уменьшается ёмкость как в катодном, так и в анодном полуциклах, а общая необратимая ёмкость при всех плотностях тока более 100 мА/г становится ничтожной (рис. 6).

Зависимость разрядной ёмкости от плотности тока (при плотностях тока менее 1600 мА/г) формально описывается уравнением Пейкертта с показателем  $\alpha = 0.27$ , что типично для аккумуляторов (рис. 7).

Характерно, что с увеличением плотности тока разряда закономерно изменяется соотношение между количествами элек-

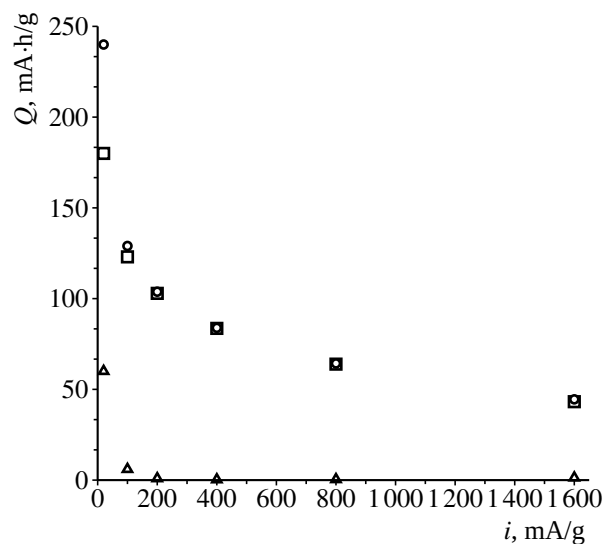


Рис. 6. Изменение катодной (кружки), анодной (квадраты) и необратимой (треугольники) ёмкости  $Q$  с ростом плотности тока  $i$

Fig. 6. The changes of cathodic (circles), anodic (squares), and irreversible (triangles) capacity  $Q$  at current density growth  $i$

тричества, затрачиваемыми на первом ( $Q_{a1}$ ) и втором ( $Q_{a2}$ ) линейном участках при потенциалах отрицательнее 1.55 В (рис. 8).

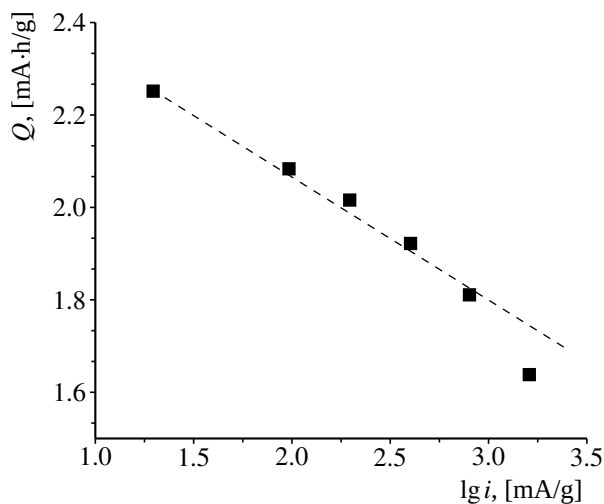


Рис. 7. Зависимость разрядной ёмкости электрода на основе LTO-Nd 0.5 от плотности тока в билигарифмических координатах

Fig. 7. The dependence of the discharge capacity of LTO-Nd 0.5-based electrode current density in bilogarithmic coordinates

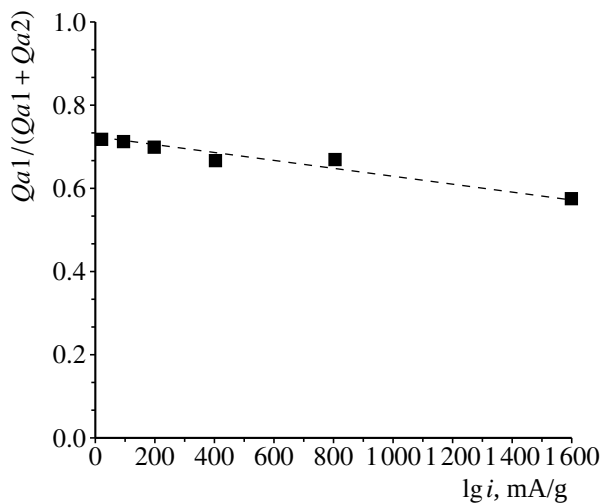


Рис. 8. Изменение соотношения между количествами электричества на начальных участках разрядных кривых с изменением плотности тока

Fig. 8. The correlation in amounts of charges at the initial sections of discharge curves at the changes of current density

Результаты гальваностатических исследований образца LTO-Nd 1 практически не отличались от результатов, полученных с образцом LTO-Nd 0.5. Дальнейшее увеличение содержания неодима приводило

к снижению способности к обратимому внедрению лития. Сводные данные о разрядной ёмкости всех изученных материалов при разных плотностях тока приведены на рис. 9. Видно, что оптимальное содержание неодима лежит в интервале от 0.5 до 1%.

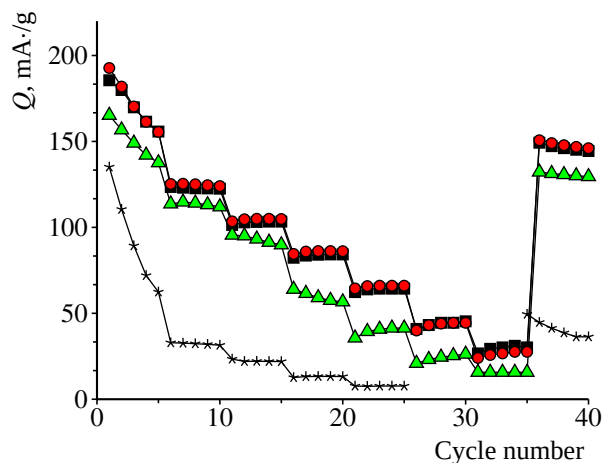


Рис. 9. Зависимость разрядной ёмкости от плотности тока для образцов LTO, допированных неодимом: кружки – LTO-Nd 0.5, квадраты – LTO-Nd 1, треугольники – LTO-Nd 1.5, звёздочки – LTO-Nd 2

Fig. 9. The dependence of the discharge capacity on the current density of Nd-doped LTO samples: circles – LTO-Nd 0.5, squares – LTO-Nd 1, triangles – LTO-Nd 1.5, stars – LTO-Nd 2

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В продолжение работ по допированию титаната лития редкоземельными элементами с целью оценить возможности обратимого внедрения лития в расширенных интервалах потенциалов (с соответствующим увеличением удельной ёмкости) исследованы образцы титаната лития, допированные неодимом. Уровень допирования изменялся от 0.5 до 2%. Установлено, что образцы с содержанием неодима 0.5–1.5% способны к обратимому циклированию в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3 В (относительно литиевого электрода), причём наибольшей ёмкостью обладают образцы с содержанием неодима 0.5 и 1.0%. В целом электрохимическое поведение титаната лития, допированного неодимом, близко к поведению титаната лития, допированного европием.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulova T. L., Kreshchenova Y. M., Kuz'mina A. A., Skundin A. M., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. New high-capacity anode materials based on gallium-doped lithium titanate // *Mend. Commun.* 2016. Vol. 26. P. 238–239. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.05.005>
2. Kulova T. L., Kuz'mina A. A., Skundin A., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Electrochemical Behavior of Gallium-Doped Lithium Titanate in a Wide Range of Potentials // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 3197–3211. <https://doi.org/10.20964/2017.04.04>
3. Корнев П. В., Кулова Т. Л., Кузьмина А. А., Тусеева Е. К., Скундин А. М., Климова В. М., Кошель Е. С. Титанат лития, допированный европием, как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов // *Журнал физической химии.* 2022. Т. 96. С. 1–8. <https://doi.org/10.31857/S0044453722020145>
4. Yi T.-F., Xie Y., Wu Q., Liu H., Jiang L., Ye M., Zhu R. High rate cycling performance of lanthanum-modified  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 214. P. 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.101>
5. Иваненко В. И., Маслова М. В., Кунишина Г. Б., Владимирова С. В., Агафонов Д. В. Легированный лантаном (III) наноструктурированный анодный материал на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  для литий-ионных источников тока // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2020. Т. 56. С. 523–529. <https://doi.org/10.31857/S0044185620040130>
6. Gao J., Ying J., Jiang C., Wan C. Preparation and characterization of spherical La-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium ion batteries // *Ionics.* 2009. Vol. 15. P. 597–601. <https://doi.org/10.1007/s11581-008-0306-0>
7. Wang D., Zhang C., Zhang Y., Wang J., He D. Synthesis and electrochemical properties of La-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode material for Li-ion battery // *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 5145–5149. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.010>
8. Yao L., Ning Z., Guo S., Guo Y., Sun Y., Rambo C. R., Yuan T., Huang Z., Zhang C., He D. On the sol-gel synthesis mechanism of nanostructured  $\text{Li}_{3.95}\text{La}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Ag}_{0.05}\text{O}_{12}$  with enhanced electrochemical performance for lithium ion battery // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 3393–3400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.185>
9. Gao J., Jiang C., Wan C. Synthesis and Characterization of Spherical La-Doped Nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  Compound for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157. P. K39–K42. <https://doi.org/10.1149/1.3265458>
10. Zhang L., Zhang X., Tian G., Zhang Q., Knapp M., Ehrenberg H., Chen G., Shen Z., Yang G., Gu L., Du F. Lithium lanthanum titanate perovskite as an anode for lithium ion batteries // *Nat. Comm.* 2020. Vol. 11. Article number 3490. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17233-1>
11. Wang Z., Yang W., Yang J., Zheng L., Sun K., Chen D., Sun L., Liu X. Tuning the crystal and electronic structure of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  via Mg/La codoping for fast and stable lithium storage // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 12965–12974. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.066>
12. Zhang Z., Xun R., Wang L., Meng Z. Construction of pseudocapacitive  $\text{Li}_{2-x}\text{La}_x\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  anode for fast and super-stable lithium storage // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 662–669. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.174>
13. Wei G., Rambo C. R., Guo Y., Ning Z., Guo S., Zhao M., Huang Z., Zhang C., He D. Graphene coated  $\text{La}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  co-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anodes for enhanced Li-ion battery performance // *Materials Letters.* 2017. Vol. 193. P. 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.082>
14. Sovizi M. R., Pourali S. M. Effect of Praseodymium Doping on Structural and Electrochemical Performance of Lithium Titanate Oxide ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) as New Anode Material for Lithium-Sulfur Batteries // *Electron. Mater.* 2018. Vol. 47. P. 6525–6531. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6552-7>
15. Zhang Q., Li X. High Rate Capability of Nd-Doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as an Effective Anode Material for Lithium-Ion Battery // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. P. 7816–7824.

## REFERENCES

1. Kulova T. L., Kreshchenova Y. M., Kuz'mina A. A., Skundin A. M., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. New high-capacity anode materials based on gallium-doped lithium titanate. *Mend. Commun.*, 2016, vol. 26, pp. 238–239. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.05.005>
2. Kulova T. L., Kuz'mina A. A., Skundin A., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Electrochemical Behavior of Gallium-Doped Lithium Titanate in a Wide Range of Potentials. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, pp. 3197–3211. <https://doi.org/10.20964/2017.04.04>
3. Kornev P. V., Kulova T. L., Kuz'mina A. A., Tusseeva E. K., Skundin A. M., Klimova V. M., Koshel' E. S. Europium-Doped Lithium Titanate as a Material for the Anodes of Lithium-Ion Batteries. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022, vol. 96, pp. 435–441. <https://doi.org/10.1134/S0036024422020145>



4. Yi T.-F., Xie Y., Wu Q., Liu H., Jiang L., Ye M., Zhu R. High rate cycling performance of lanthanum-modified  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, vol. 214, pp. 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.101>
5. Ivanenko V. I., Maslova M. V., Kunshina G. B., Vladimirova S. V., Agafonov D. V. Lanthanum(III)-Doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Based Nanostructured Anode Material for Lithium-Ion Current Sources. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, vol. 56, pp. 951–956. <https://doi.org/10.1134/S2070205120040139>
6. Gao J., Ying J., Jiang C., Wan C. Preparation and characterization of spherical La-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium ion batteries. *Ionics*, 2009, vol. 15, pp. 597–601. <https://doi.org/10.1007/s11581-008-0306-0>
7. Wang D., Zhang C., Zhang Y., Wang J., He D. Synthesis and electrochemical properties of La-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode material for Li-ion battery. *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, pp. 5145–5149. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.010>
8. Yao L., Ning Z., Guo S., Guo Y., Sun Y., Rambo C. R., Yuan T., Huang Z., Zhang C., He D. On the sol-gel synthesis mechanism of nanostructured  $\text{Li}_{3.95}\text{La}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Ag}_{0.05}\text{O}_{12}$  with enhanced electrochemical performance for lithium ion battery. *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, pp. 3393–3400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.185>
9. Gao J., Jiang C., Wan C. Synthesis and Characterization of Spherical La-Doped Nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  Compound for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, pp. K39–K42. <https://doi.org/10.1149/1.3265458>
10. Zhang L., Zhang X., Tian G., Zhang Q., Knapp M., Ehrenberg H., Chen G., Shen Z., Yang G., Gu L., Du F. Lithium lanthanum titanate perovskite as an anode for lithium ion batteries. *Nat. Comm.*, 2020, vol. 11, article no. 3490. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17233-1>
11. Wang Z., Yang W., Yang J., Zheng L., Sun K., Chen D., Sun L., Liu X. Tuning the crystal and electronic structure of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  via Mg/La codoping for fast and stable lithium storage. *Ceram. Int.*, 2020, vol. 46, pp. 12965–12974. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.066>
12. Zhang Z., Xun R., Wang L., Meng Z. Construction of pseudocapacitive  $\text{Li}_{2-x}\text{La}_x\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  anode for fast and super-stable lithium storage. *Ceram. Int.*, 2021, vol. 47, pp. 662–669. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.174>
13. Wei G., Rambo C. R., Guo Y., Ning Z., Guo S., Zhao M., Huang Z., Zhang C., He D. Graphene coated  $\text{La}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  co-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anodes for enhanced Li-ion battery performance. *Materials Letters*, 2017, vol. 193, pp. 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.082>
14. Sovizi M. R., Pourali S. M. Effect of Praseodymium Doping on Structural and Electrochemical Performance of Lithium Titanate Oxide ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) as New Anode Material for Lithium-Sulfur Batteries. *Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, pp. 6525–6531. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6552-7>
15. Zhang Q., Li X. High Rate Capability of Nd-Doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as an Effective Anode Material for Lithium-Ion Battery. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, pp. 7816–7824.

Поступила в редакцию 12.07.2022; одобрена после рецензирования 12.08.2022; принята к публикации 01.11.2022  
The article was submitted 12.07.2022; approved after reviewing 12.08.2022; accepted for publication 01.11.2022

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 139–146

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 139–146

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-139-146>, EDN: OSZROC

Научная статья  
УДК 651.357

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА СВИНЦА НА СТАЛЬНУЮ ОСНОВУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ

В. И. Шпекина<sup>✉</sup>, В. А. Коротков, Н. Д. Соловьева

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.  
Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77*

**Шпекина Варвара Игоревна**, кандидат технических наук, [vshpekina@mail.ru](mailto:vshpekina@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7197-6818>

**Коротков Василий Анатольевич**, аспирант, [korotkovag@rambler.ru](mailto:korotkovag@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2390-9092>

**Соловьева Нина Дмитриевна**, профессор, доктор технических наук, [tepeti@mail.ru](mailto:tepeti@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0421-9347>

**Аннотация.** Исследовалось влияние ультразвукового поля на электроосаждение диоксида свинца из нитратного электролита. Установлено, что под действием ультразвукового поля возрастает адсорбция электроактивных частиц, ускоряется образование ОН-радикалов, соответственно, растёт число зародышей на поверхности электрода. Формируются мелкокристаллические осадки диоксида свинца, что способствует получению высокого выхода по току диоксида свинца, увеличению коэффициента использования активной массы электрода, повышению разрядной ёмкости макета резервного источника тока. Показано, что использование ультразвука при получении диоксидсвинцового электрода позволяет сократить время технологического процесса.

**Ключевые слова:** диоксид свинца, кислый электролит, ультразвук, зародышеобразование, выход по току, разрядная ёмкость, резервный источник тока

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-2919121/1).

**Для цитирования:** Шпекина В. И., Коротков В. А., Соловьева Н. Д. Влияние ультразвука на кинетику электроосаждения диоксида свинца на стальную основу и свойства покрытия // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 139–146. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-139-146>, EDN: OSZROC

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

Article

### The effect of ultrasound on the coating properties and the kinetics of lead dioxide electrodeposition on the steel base

V. I. Shpekina<sup>✉</sup>, V. A. Korotkov, N. D. Solovyova

*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia*

**Varvara I. Shpekina**, [vshpekina@mail.ru](mailto:vshpekina@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7197-6818>

**Vasilij A. Korotkov**, [korotkovag@rambler.ru](mailto:korotkovag@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2390-9092>

**Nina D. Solovyova**, [tepeti@mail.ru](mailto:tepeti@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0421-9347>

**Abstract.** The influence of the ultrasonic field on lead dioxide electrodeposition from nitrate electrolyte was studied. The adsorption of electroactive particles and the amount of nucleation on the electrode surface were found to have increased as well as the formation of OH-radicals accelerated under the influence of the

ultrasonic field. Fine-crystalline deposits of lead dioxide were formed, which contributed to obtaining high current yield of lead dioxide, coefficient increasing of the electrode active mass and increasing of the discharge capacity of the emergency current generator cell layout. It was shown that the application of ultrasound in producing a lead dioxide electrode made it possible to reduce the time of the technological procedure.

**Keywords:** lead dioxide, acidic electrolyte, ultrasound, nucleation, current output, discharge capacity, current generator cell

**Acknowledgements.** This research was financially supported by RFBR according to the research project No. 18-2919121/1.

**For citation:** Shpekina V. I., Korotkov V. A., Solovyova N. D. The effect of ultrasound on the coating properties and the kinetics of lead dioxide electrodeposition on the steel base. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 139–146 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-139-146>, EDN: OSZROC

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

## ВВЕДЕНИЕ

Электролитический диоксид свинца, осажденный на стальную основу, широко применяется в качестве катода в резервных источниках тока (РИТ) [1]. Одним из недостатков этих РИТ является длительность технологических процессов при изготовлении диоксидсвинцовых электродов, а также невысокий коэффициент использования активной массы электрода при разряде. Устранение указанных проблем решается путём подбора состава электролита электроосаждения диоксида, материалов подложки, растворов на стадии подготовки материалов подложки, режимов технологических процессов нанесения покрытия. Перспективным направлением является применение ультразвука (УЗ). В настоящее время влияние ультразвука на электрохимическое поведение различных систем является очень активным направлением исследований. Положительное влияние ультразвука наблюдалось на процессе массопереноса [2], на активации поверхности электрода [3], на процессе адсорбции [4].

Его применение способно не только интенсифицировать процесс электроосаждения диоксида свинца, но и получить мелкокристаллический осадок с высокоразвитой поверхностью и, соответственно, с более высокими разрядными характеристиками.

Целью работы явилось изучение влияния ультразвука на кинетику электрооса-

ждения диоксида свинца на оксидированную сталь и на свойства получаемых электродов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксид свинца наносился на стальную основу (08 КП ГОСТ 503-81) из электролитов состава: водного раствора  $Pb(NO_3)_2$  концентрацией 130 г/л, 350 г/л (защитный слой) и из водного раствора (г/л):  $Pb(NO_3)_2$  – 150,  $HNO_3$  – 30,  $CH_3COOH$  – 60 (слой активного диоксида свинца). Электроосаждение защитного слоя вели при плотности тока ( $i$ ) 50  $mA/cm^2$  (для улучшения адгезии покрытия к материалу основы в конце процесса плотность тока снижалась до 10  $mA/cm^2$ ). Активный слой осаждали при ступенчатом увеличении плотности тока от 5  $mA/cm^2$  до 25  $mA/cm^2$ , также с целью улучшения адгезии. Для снижения потерь ёмкости при эксплуатации источника тока в результате саморазряда, стальная поверхность подвергалась предварительной подготовке перед нанесением диоксида свинца. Варианты предварительной подготовки стали представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, применение ультразвука в операциях подготовки стали способствует уменьшению времени технологического процесса, позволяет снизить температуру раствора электрохимического оксидирования при сохранении предъявляемых требований к качеству рабочей поверх-

Таблица 1 / Table 1

Перечень операций предварительной подготовки стальной поверхности

The list of operations for steel surface pretreatment

<b>Вариант № 1</b>	
Электрохимическое обезжиривание	КОН, 60–80 г/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 20–40 г/л Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 20–40 г/л t = 60°C τ = 5–30 мин; I = 5 А/дм <sup>2</sup>
Декапирование	HCl, 5% τ = 5–10 мин
Электрохимическое оксидирование	КОН, 500–700 г/л t = 60–80°C; τ = 30–40 мин; I = 5 А/дм <sup>2</sup>
Травление	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20–30% τ = 5–10 мин
<b>Вариант № 2</b>	
Обезжиривание в моющем средстве	МС-15 ТУ 2149-013-50685486-2005 15–30 г/л t = 60°C τ = 5–20 мин, при наложении ультразвука
Декапирование	HCl 5% τ = 5–10 мин
Электрохимическое оксидирование	КОН, 500–700 г/л t = 20–60°C τ = 10–20 мин; I = 5 А/дм <sup>2</sup> при наложении ультразвука
Декапирование	HCl, 5% τ = 5–10 мин

ности. Изучение кинетики электроосаждения диоксида свинца на стальную основу проводилось в потенциостатическом режиме при использовании потенциостата марки Р-8 (ООО «Элинс», Россия) с автоматической записью на компьютере при потенциалах: 1570, 1600, 1620, 1650 мВ. Потенциалы рабочего электрода приведены относительно нормального хлоридсеребряного электрода сравнения (н.х.с.э.с.).

Экспериментальные измерения проводились без ультразвука и в ультразвуковом поле на установке УЗУ-0,25 (Ульяновское приборостроительное производственное объединение, СССР).

Катодное поведение электроосаждённых диоксидносвинцовых электродов в 40%-ной хлорной кислоте изучалось

в гальваностатическом режиме при плотности тока 60 мА/см<sup>2</sup>, температуре 22 ± 2°C.

Защитный слой наносился по технологии, используемой в действующем производстве ЗАО «НИИХИТ-2» (Россия). Активный слой наносился при комнатной температуре, как по базовой технологии, так и под действием ультразвука. Было получено несколько партий электродов при использовании ультразвука, различающихся временем осаждения активного слоя, которое составляло 30, 15, 8 мин. Толщина диоксидно-свинцового покрытия измерялась микрометром ГОСТ 6207-90. Бралась средняя величина из 5-6 измерений в разных точках поверхности электрода. В соответствии с требованиями ТУ сцепление покрытия с материалом основы оценивалось по изгибу на 90°. При этом покрытие не должно отслаиваться.

Величину выхода по току  $B_T$  определяли по формуле

$$B_T = \frac{m_{\phi}}{m_T} \cdot 100\%,$$

где  $m_{\phi}$  – масса фактически осаждённого материала электрода;  $m_T$  – теоретический возможный привес (в соответствии с законом Фарадея).

Коэффициент использования активной массы рассчитывался по формуле

$$K_{исп} = \frac{C_{\phi}}{q_T} \cdot 100\%,$$

где  $C_{\phi}$  – фактическая емкость;  $q_T$  – теоретическая емкость.

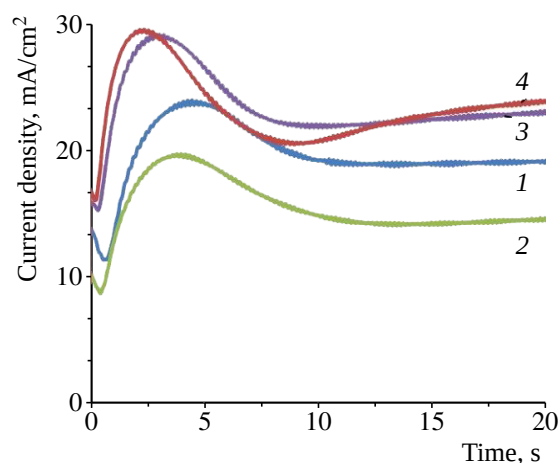
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены потенциостатические  $i$ - $t$  кривые на исследуемых электродах в растворе нитрата свинца концентрации 350 г/л, снятые в отсутствие ультразвука и под действием ультразвука. Кривые характеризуются спадом плотности тока на стадии нестационарной диффузии, затем наблюдается рост плотности тока, обусловленный образованием и ростом зародышей новой фазы ( $PbO_2$ ). Максимум отвечает заполнению поверхности зародышами диоксида свинца

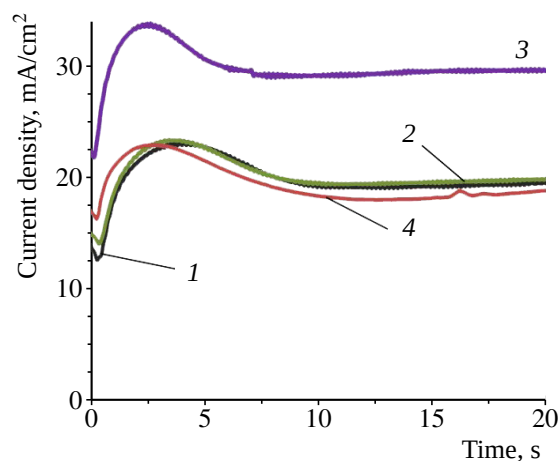
Установлено, что при проведении процесса в ультразвуковом поле, скорость формирования диоксидносвинцового покрытия возрастает. В момент достижения максимума плотности тока  $i_{max}$  на потенциостатических  $i$ - $t$  кривых число зародышей ( $N$ ) для всех режимов роста зародышей (мгновенная нуклеация, кинетический рост; мгновенная нуклеация, диффузионный рост; непрерывная нуклеация, кинетический рост; непрерывная нуклеация, диффузионный рост) определяется уравнением [5]:

$$N = \beta \frac{nF}{i_{max} \cdot \tau_{max} \cdot V_{ат}},$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в электродной реакции;  $i_{max}$  – плотность



a/a



б/б

Рис 1. Потенциостатические кривые электроосаждения диоксида свинца на оксидированную сталь в растворе  $Pb(NO_3)_2$  – 350 г/л при потенциалах, мВ: 1 – 1570; 2 – 1600; 3 – 1620; 4 – 1650. Электроосаждение при  $t = 25^\circ C$ : а – без воздействия ультразвукового поля; б – под действием ультразвукового поля

Fig. 1. The potentiostatic curves of lead dioxide electrodeposition on the oxidized steel in  $Pb(NO_3)_2$  – 350 g/l solution at the potentials, mV: 1 – 1570; 2 – 1600; 3 – 1620; 4 – 1650. Electrodeposition at  $t = 25^\circ C$ : а – without the influence of the ultrasonic field; б – under the influence of the ultrasonic field

тока в максимуме  $i$ - $t$  кривой;  $\tau_{max}$  – время в максимуме  $i$ - $t$  кривой;  $V_{ат}$  – атомный объем  $PbO_2$ ;  $\beta$  находится в пределах от 0.067 до 4.07 в зависимости от механизма электроосаждения [5]. Характерный вид исходной потенциостатической  $i$ - $t$  кривой может указывать на механизм мгновенной нуклеации и дальнейшего диффузионного роста, поэто-

му при расчетах числа зародышей ( $N$ ) величина коэффициента  $\beta$  принималась равной 0.067.

В табл. 2 представлены результаты расчетов  $N$ .

Таблица 2 / Table 2

Число зародышей диоксида свинца, образующихся на поверхности оксидированной стали к моменту времени  $\tau_{\max}$  в отсутствие ультразвука и при его воздействии при различных потенциалах поляризации в растворе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - 350 \text{ г/л}$

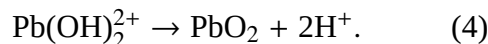
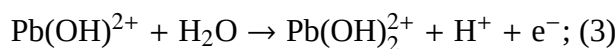
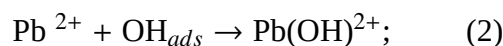
The amount of lead dioxide nucleation formed on the surface of the oxidized steel by the time  $\tau_{\max}$  in the absence and under the influence of the ultrasound at different polarization potentials in the solution of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - 350 \text{ g/l}$

Число зародышей $N \cdot 10^{-8}/\text{cm}^2$	Потенциал поляризации, $E, \text{ мВ}$			
	1570	1600	1620	1650
Без ультразвука	3.5	6.0	4.9	8.8
С ультразвуком	5.0	7.8	7.1	9.9

Из полученных данных следует, что воздействие ультразвука приводит к увеличению числа зародышей, следовательно, способствует формированию мелкокристаллических покрытий.

Характер хода потенциостатических кривых (см. рис. 1) позволил проанализировать начальные участки в координатах  $i-1/\sqrt{\tau}$  (рис. 2).

Отсутствие экстраполяции полученных прямолинейных зависимостей в начало координат позволяет говорить о наличии в суммарном электродном процессе стадии химической реакции. Такой реакцией может быть образование адсорбированной частицы  $\text{OH}_{ads}$ . Согласно современным представлениям о механизме электроосаждения диоксида свинца, развиваемым в работах Джонсона с соавт., Величенко с соавт., и Чанга с соавт. и др. [6–11], предполагается, что первой стадией в процессе электроосаждения является образование адсорбированной частицы  $\text{OH}_{ads}$ , которая становится центром зародышеобразования  $\text{PbO}_2$ :



Опираясь на предлагаемый механизм, рассчитывалась величина адсорбции электроактивных частиц ( $\Gamma_3$ ) в соответствии с уравнением [12]:

$$\Gamma_3 = \frac{i}{F \cdot (\Delta \lg i / \Delta \tau) \cdot n}, \quad (5)$$

где  $i_{\tau=0}$  – начальная плотность тока процесса, определяемая из зависимостей  $i-\sqrt{\tau}$  путем экстраполяции на ось  $i$  при  $\tau = 0$ ;  $F = 96500 \text{ Кл/моль}$  – число Фарадея;  $\Delta \lg i / \Delta \tau$  – наклон кривых  $\lg i-\tau$ ;  $n = 1$  – число электронов, участвующих в реакции. Значения величины адсорбции на оксидированной стали при проведении процесса при ультразвуковом воздействии и без него представлены в табл. 3.

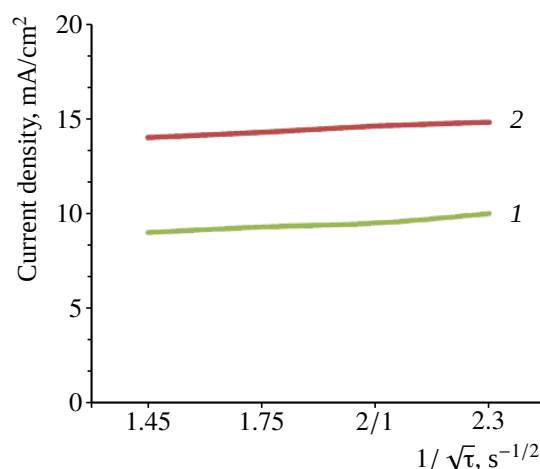


Рис. 2. Зависимость  $i-1/\sqrt{t}$  электроосаждения диоксида свинца на оксидированную стальную подложку при потенциале 1600 мВ без ультразвукового поля (кривая 1) и под действием ультразвукового поля (кривая 2) при  $t = 25^\circ\text{C}$

Fig. 2. The dependence of  $i-1/\sqrt{t}$  of lead dioxide electrodeposition on the electrochemically oxidized steel substrate at the potential of 1600 mV, without ultrasonic field (curve 1) and under its influence (curve 2) at  $t = 25^\circ\text{C}$

Из табл. 3 следует, что однозначной зависимости величины  $\Gamma$  от потенциала по-

ляризации не наблюдается. Но при наложении ультразвукового поля происходит увеличение адсорбции. С введением УЗ-воздействия количество активных центров (адсорбированных ОН-частиц) возрастает за счет генерации дополнительного количества ОН ультразвуком [13]. Таким образом, применение ультразвука при электроосаждении диоксида свинца должно привести к получению осадков мелкозернистой структуры с развитой поверхностью и высокой разрядной емкостью.

**Таблица 3 / Table 3**

Значения величины адсорбции  $\Gamma_3 \cdot 10^6$  (г-экв/см<sup>2</sup>) на оксидированной стали

The values of adsorption  $\Gamma_3 \cdot 10^{-6}$  (g-equiv/cm<sup>2</sup>) on the steel oxidized substrates

Материал подложки	Потенциал, мВ			
	1570	1600	1620	1650
$\Gamma_3 \cdot 10^{-6}$ В отсутствие ультразвука				
Сталь, оксидированная	1.2	0.8	2.0	–
$\Gamma_3 \cdot 10^{-6}$ В ультразвуковом поле				
Сталь, оксидированная	1.4	2	3	–

С целью изучения влияния ультразвука на свойства покрытия варьировалось время электроосаждения диоксида свинца на стальную оксидированную подложку

ку в ультразвуковом поле. В табл. 4 приведены свойства диоксидносвинцового покрытия, электроосажденного на стальную подложку под действием ультразвука. Электрод 4 получен по технологии, используемой в действующем производстве.

Из табл. 4 следует, что применение ультразвука в течение 15 мин (электрод 2) позволяет получить диоксидносвинцовое покрытие, превышающее по толщине электрод 4, что открывает путь для снижения времени технологического процесса. Электроосаждение диоксида свинца в течение 30 мин (электрод 3) приводит к получению более толстых слоев диоксида свинца, чем в отсутствие УЗ, выход по току при этом превышает 100%. Этот факт, согласно литературным данным, можно объяснить включением в состав осадка диоксида свинца молекулярной и связанной воды: при термическом разложении PbO<sub>2</sub> обнаружены эндотермические эффекты, вызванные дегидратацией соединений 3PbO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и PbO<sub>2</sub> [ОН] [14]. Разрядная емкость макетов РИТ, с полученными в УЗ-поле электродами, оказалась значительно выше (46.8 А·с/см<sup>2</sup>), нежели у РИТ с электродами, полученными по действующей технологии (34 А·с/см<sup>2</sup>).

**Таблица 4 / Table 4**

Свойства PbO<sub>2</sub>, электроосажденного на стальную оксидированную подложку

The properties of PbO<sub>2</sub> electrodeposited on the steel oxidized substrate

№ электрода	Время электроосаждения PbO <sub>2</sub> на стальную оксидированную подложку, мин		Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>		Общее количество электричества на электроосаждение, А·с/см <sup>2</sup>	K <sub>исп</sub> , %	V <sub>т</sub> , %
	подслой	активный слой	подслой	активный слой*			
1	20	8 УЗ	<i>i</i> = 50 (для улучшения адгезии в конце процесса – снижение <i>i</i> до 10 мА/см <sup>2</sup> )	5–10	51.3	60	92
2	20	15 УЗ		5–10	55.5	88	95
3	20	30 УЗ		5–25	73.5	67	111
4	20	30		5–25	73.5	46	99

\*Для улучшения адгезии при электроосаждении активного слоя идет ступенчатое увеличение плотности тока.

\*To improve adhesion during electrodeposition of the active layer, the stepwise increase of the current density takes place.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно заключить, что интенсификация электроосаждения  $PbO_2$  ультразвуком на оксидированную стальную основу объясняется ростом числа зародышей  $PbO_2$  в начальный момент времени в соответствии с представлениями о механизме электроосаждения диоксида свинца через адсорбцию ОН-частиц.

Ультразвук открывает путь для снижения времени процесса осаждения  $PbO_2$  без ущерба для разрядных характеристик элект-

трода. Для электроосаждения  $PbO_2$  под действием ультразвука на стальную оксидированную подложку рекомендуется время 15 мин, что в два раза меньше, чем по технологии, применяемой в действующем производстве.

Диоксидносвинцовые электроды, полученные электроосаждением на стальную оксидированную подложку в ультразвуковом поле в течение 15 мин, имеют высокие коэффициенты использования активной массы ( $K_{исп} = 88\%$ ) и выход по току диоксида свинца ( $B_T = 95\%$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нижниковский Е. А. Современные электрохимические источники тока. М. : Радиотехника. 2015. 294 с.
2. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Mason T. J., Walton D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound : Mass transport effects // J. Appl. Electrochem. 1996. Vol. 26. P. 775–784. <https://doi.org/10.1007/BF00683739>
3. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Sanders G. H. W., Booth J. Voltammetry in the presence of ultrasound. Sonovoltammetry and surface effect // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 12410–12414.
4. Walton D. J., Phull S. S., Chyla A., Lorimer J. P., Mason T. J., Burke L. D., Murphy M., Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D. Sonovoltammetry at platinum electrodes : Surface phenomena and mass transport processes // J. Appl. Electrochem. 1995. Vol. 25. P. 1083–1090. <https://doi.org/10.1007/BF00242534>
5. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М. : Янус-М, 1997. 384 с.
6. Yeo I. H., Lee Y. S., Johnson D. C. Growth of lead dioxide on a gold electrode in the presence of foreign ions // Electrochim. Acta. 1992. Vol. 37, iss. 10. P. 1811–1815. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85085-Y](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85085-Y)
7. González García J., Gallud F., Iniesta J., Montiel V., Aldaz A., Lasia A. Kinetics of electrocrystallisation of  $PbO_2$  on glassy carbon electrodes partial inhibition of the progressive three-dimensional nucleation and growth // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147. P. 2969–2974. <https://doi.org/10.1149/1.1393633>
8. Shiwei H., Ruidong X., Sha H., Jiong W., Buming C. Pb(II) effect on electrosynthesis of lead dioxide in alkaline solution // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. Vol. 11. P. 5245–5255. <https://doi.org/10.20964/2016.06.88>
9. Velichenko A. B., Baranova E. A., Girenko D. V., Amadelli R., Kovalev S. V., Danilov F. I. Mechanism of electrodeposition of lead dioxide from nitrate solutions // Russ. J. Electrochem. 2003. Vol. 39, № 6. P. 615–621.
10. Hwang B. J., Santhanam R., Chang J. W. Mechanism of electrodeposition of  $PbO_2$  at sheet/rotating disk electrode // Electroanalysis. 2002. Vol. 14, № 5. P. 363–367.
11. Величенко А. Б., Гиренко Д. В., Данилов Ф. И. Механизм электроосаждения диоксида свинца на платиновом электроде // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 1. С. 104–107.
12. Новосельский И. М. Хроноамперометрия никелевого электрода в растворах серной кислоты. Определение величин адсорбции // Электрохимия. 1973. Т. 9, № 1. С. 34–44.
13. González-García J., Sáez V., Iniesta I. Electrodeposition of  $PbO_2$  on glassy carbon electrodes : Influence of ultrasound power // Electrochem. Commun. 2002. Vol. 4. P. 370–373.
14. Веселков Е. А. Исследование кинетики термализации гидратированной двуокиси свинца дериватографическим методом // Журнал прикладной химии. 1977. Т. 50, № 9. С. 1955–1957.

## REFERENCES

1. Nizhnikovskij E. A. *Sovremennye jelektrokhimicheskie istochniki toka* [Modern Electrochemical Current Sources]. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2015. 294 p. (in Russian).



2. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Mason T. J., Walton D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound : Mass transport effects. *J. Appl. Electrochem.*, 1996, vol. 26, pp. 775–784. <https://doi.org/10.1007/BF00683739>
3. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Sanders G. H. W., Booth J. Voltammetry in the presence of ultrasound. Sonovoltammetry and surface effect. *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, pp. 12410–12414.
4. Walton D. J., Phull S. S., Chyla A., Lorimer J. P., Mason T. J., Burke L. D., Murphy M., Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D. Sonovoltammetry at platinum electrodes : Surface phenomena and mass transport processes. *J. Appl. Electrochem.*, 1995, vol. 25, pp. 1083–1090. <https://doi.org/10.1007/BF00242534>
5. Gamburg Ju. D. *Jeletkrokhimicheskaja kristalizatsija metallov i splavov* [Electrochemical Crystallization of Metals and Alloys]. Moscow, Januks-M Pibl., 1997. 384 p. (in Russian).
6. Yeo I. H., Lee Y. S., Johnson D. C. Growth of lead dioxide on a gold electrode in the presence of foreign ions. *Electrochim. Acta*, 1992, vol. 37, iss. 10, pp. 1811–1815. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85085-Y](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85085-Y)
7. GonzálezGarcía J., Gallud F., Iniesta J., Montiel V., Aldaz A., Lasia A. Kinetics of electrocrystallisation of  $PbO_2$  on glassy carbon electrodes partial inhibition of the progressive three-dimensional nucleation and growth. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, pp. 2969–2974. <https://doi.org/10.1149/1.1393633>
8. Shiwei H., Ruidong X., Sha H., Jiong W., Buming C. Pb(II) effect on electrosynthesis of lead dioxide in alkaline solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, pp. 5245–5255. <https://doi.org/10.20964/2016.06.88>
9. Velichenko A. B., Baranova E. A., Girenko D. V., Amadelli R., Kovalev S. V., Danilov F. I. Mechanism of electrodeposition of lead dioxide from nitrate solutions. *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, no. 6, pp. 615–621.
10. Hwang B. J., Santhanam R., Chang J. W. Mechanism of electrodeposition of  $PbO_2$  at sheet/rotating disk electrode. *Electroanalysis*, 2002, vol. 14, no. 5, pp. 363–367.
11. Velichenko A. B., Girenko D. V., Danilov F. I. The mechanism of electrodeposition of lead dioxide on a platinum electrode. *Jeletkrohimija* [Electrochemistry], 1997, vol. 33, no. 1, pp. 104–107 (in Russian).
12. Novosel'skij I. M. hronoamperometry of a nickel electrode in sulfuric acid solutions. Determination of adsorption values. *Jeletkrohimija* [Electrochemistry], 1973, vol. 9, no. 1, pp. 34–44 (in Russian).
13. González-García J., Sáez V., Iniesta I. Electrodeposition of  $PbO_2$  on glassy carbon electrodes : Influence of ultrasound power. *Electrochem. Commun.*, 2002, vol. 4, pp. 370–373.
14. Veselkov E. A. The study of the kinetics of thermolysis of hydrated lead dioxide by the derivatographic method. *Prikladnaja khimija* [Applied Chemistry], 1977, vol. 50, no. 9, pp. 1955–1957 (in Russian).

---

Поступила в редакцию 23.05.22; одобрена после рецензирования 01.06.2022; принята к публикации 03.11.2022  
The article was submitted 23.05.22; approved after reviewing 01.06.2022; accepted for publication 03.11.2022

**ТАТЬЯНА ЛЬВОВНА КУЛОВА**  
**(к шестидесятилетию со дня рождения)**

19 июля 2022 года известный российский учёный доктор химических наук, член редколлегии журнала «Электрохимическая энергетика» Татьяна Львовна Кулова отмечает юбилей.

В 1986 году Т. Л. Кулова с отличием окончила Московский энергетический институт по кафедре химии и с тех пор постоянно работает в Институте электрохимии АН СССР (сейчас – Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН), пройдя путь от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией. В 1996 году она защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, в 2011 году – диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук.

Вся научная деятельность Т. Л. Куловой связана с фундаментальными исследованиями процессов в новых химических источниках тока, главным образом первичных литиевых источников, литий-ионных и пост-литий-ионных аккумуляторов, а также суперконденсаторов с неводным электролитом. Экспериментальная работа в этих направлениях предусматривает использование сложной изошрённой техники, в которой она стала мастером высшего класса.

Т. Л. Кулова самостоятельно и с участием руководимых ею сотрудников и аспирантов разработала новые материалы для литий- и натрий-ионных аккумуляторов, характеризующихся рекордными значениями удельной емкости; предложила различные способы повышения стабильности при циклировании литий- и натрий-ионных аккумуляторов; разработала новые технологии и конструкции химических источников тока на основе новых композиционных материалов, включающие использование тонкопленочных электродов; разработала натрий-ионные аккумуляторы, предназначенные для работы в арктических условиях, и т. д.

Пионерские исследования материалов на основе кремния были удостоены Главной премии МАИК-Наука-Интерпериодика за 2006 год.

Отличительная особенность большинства работ, проводимых в лаборатории под руководством Т. Л. Куловой, – широкая научная кооперация с многочисленными исследовательскими коллективами в России. Многие фундаментальные исследования, проводимые под



---

---

руководством Т. Л. Куловой, доведены до стадии опытно-конструкторских работ, до разработки технологий синтеза функциональных материалов, разработки специальных конструкций электродов и источников тока, до организации экспериментального производства новых химических источников тока.

Т. Л. Кулова много внимания уделяет преподавательской деятельности будучи профессором кафедры химии и электрохимической энергетики НИУ «МЭИ».

Т. Л. Кулова – автор более 250 научных работ в ведущих научных изданиях, а также 6 монографий и учебных пособий и 22 патентов.

Т. Л. Кулова является экспертом и членом экспертного совета Российского научного фонда, экспертом Российского фонда фундаментальных исследований, экспертом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, экспертом Информационно-аналитической системы Российской Академии наук.

Т. Л. Кулова является членом Ученого Совета ИФХЭ РАН, членом секции «Электрохимия» Ученого Совета ИФХЭ РАН, членом Диссертационных советов при ИФХЭ РАН и МЭИ. Она также член редколлегии журнала «Электрохимическая энергетика» и член консультативного совета журнала «Электрохимия». Т. Л. Кулова – активный член Международного электрохимического общества, является постоянным рецензентом журналов физической химии и электрохимии (*Electrochimica Acta*, *Alloys and Compounds*, *Journal of Power Sources* и др.). Т. Л. Кулова является постоянным членом программных и организационных комитетов международных и российских научных конференций.

Коллектив редколлегии журнала сердечно поздравляет Татьяну Львовну с юбилеем, желает ей крепкого здоровья, творческих успехов, благополучия, осуществления всех намеченных планов.

*Редколлегия журнала*

## **ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ, публикующих статьи в журнале «Электрохимическая энергетика»**

### **1. Общие положения**

**1.1.** Научный журнал «Электрохимическая энергетика» выходит 4 раза в год и публикует на русском и английском языках работы авторов независимо от их гражданства и ведомственной принадлежности. К публикации в журнале принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, оформленных в виде полных статей, кратких сообщений, обзоры (по согласованию с редакцией), а также рецензии, хронику, информационные сообщения и Personalia. Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, к рассмотрению не принимаются.

**1.2.** Статья должна быть написана сжато, аккуратно оформлена и тщательно отредактирована. Не допускается искусственное разбиение материала одной статьи на несколько меньших по объему публикаций, а также дублирование одних и тех же данных в таблицах, на схемах и рисунках. Полные статьи принимаются на 20 страницах и содержат до 6 рисунков, краткие сообщения – на 8 страницах и до 4 рисунков.

**1.3.** Для публикации статьи авторам необходимо представить в редакцию следующие материалы и документы:

- 1) направление от организации (для граждан России);
- 2) экспертное заключение о возможности открытого опубликования (для граждан России);
- 3) подписанный всеми авторами текст статьи, включая УДК, аннотацию и ключевые слова на русском и английском языках, таблицы, рисунки и подписи к ним на русском и английском языках; инициалы и фамилии авторов, а также название статьи на английском языке;
- 4) сведения об авторах: имя, отчество, фамилия на русском и английском языках, должность, ученая степень и научное звание, ORCID, служебные адреса и телефоны, телефаксы и адреса электронной почты с указанием автора, ответственного за переписку с редакцией; сокращенное название учреждения недопустимо;
- 5) файлы всех представляемых материалов отправляются по электронной почте в адрес редакции;

**1.4.** В течение недели со дня поступления рукописи в редакцию журнала авторам направляется уведомление о ее получении с указанием даты поступления и регистрационного номера статьи.

**1.5.** Все статьи перед направлением на рецензирование проходят проверку на плагиат, которая осуществляется редколлегией журнала в системе проверки текстовых заимствований РУКОНТекст (<https://text.rucont.ru/>).

**1.6.** Статьи, направляемые в редакцию, подвергаются рецензированию и в случае положительной рецензии – научному и контрольному редактированию.

**1.7.** Статья, направленная автору на доработку, должна быть возвращена в исправленном виде вместе с ее первоначальным вариантом в максимально короткие сроки. К переработанной рукописи необходимо приложить письмо от авторов, содержащее ответы на все замечания и поясняющее все изменения, сделанные в статье. Статья, задержанная на срок

более двух месяцев или требующая повторной переработки, рассматривается как вновь поступившая.

В публикуемой статье приводятся первоначальная дата поступления рукописи в редакцию, дата одобрения после рецензирования и дата принятия ее к публикации.

**1.8.** Авторы сохраняют права на публикацию без каких-либо ограничений (см. *Лицензионный договор* на сайте журнала <https://energetica.sgu.ru>).

**1.9.** Плата за публикацию рукописей не взимается.

## 2. Структура публикаций

На первой странице должны быть напечатаны на русском языке: индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилии авторов, полное официальное название учреждения и его почтовый адрес с индексом, ученая степень, научное звание, должность автора, e-mail автора для переписки, ORCID, аннотация, ключевые слова, благодарности и источники финансирования. Затем те же сведения приводятся на английском языке. Далее идет текст статьи, список литературы, References, дата поступления материала в редакцию. Например:

Научная статья  
УДК 544.6.076.32

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИНОНОВ, АНТРАХИНОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

И. А. Казаринов<sup>1✉</sup>, П. Г. Никоноров<sup>2</sup>, Н. М. Талаловская<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
имени Н. Г. Чернышевского

Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической  
химии и биотехнологий

Россия, 410005, г. Саратов, ул. Б. Садовая, д. 239

**Казаринов Иван Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, [kazarinovia@mail.ru](mailto:kazarinovia@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

**Никоноров Петр Геннадьевич**, кандидат химических наук, начальник лаборатории химической физики, [nikonovpvg@gmail.com](mailto:nikonovpvg@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-3707-0136>

**Талаловская Наталья Михайловна**, управляющий директор, [man.dir@sarnii.ru](mailto:man.dir@sarnii.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0619-470X>

**Аннотация.** Практический интерес к проточным редокс-батареям возник в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием альтернативной энергетики (солнечной, ветровой) и регулированием пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях. Оказалось, что крупномасштабные накопители энергии для компенсации колебаний выработки энергии солнцем и ветром, при производстве электромобилей и систем обеспечения электроэнергией крупных домохозяйств выгоднее реализовывать на проточных редокс-батареях. Методом циклической вольтамперометрии проведено изучение электрохимического поведения некоторых перспективных органических систем на основе хинона, антрахинона и их аналогов для использования в качестве редокс-систем проточных батарей.

**Ключевые слова:** проточные редокс-батареи, органические редокс-системы, хиноны, антрахиноны

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации (тема № 10.3040.2022).

Article

## Electrochemical properties of quinones, anthraquinones and their derivatives

I. A. Kazarinov<sup>1✉</sup>, P. G. Nikonorov<sup>2</sup>, N. M. Talalovskaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

<sup>2</sup>Research Institute of Organic, Inorganic Chemistry Technologies and Biotechnology  
239 B. Sadovaya St., Saratov 410005, Russia

**Ivan A. Kazarinov**, kazarinovia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

**Peter G. Nikonorov**, nikonorovpg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3707-0136>

**Natalia M. Talalovskaya**, man.dir@sarnii.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0619-470X>

**Abstract.** Practical interest in redox flow batteries has arisen in recent decades as a result of intensive development in the field of alternative energy (such as solar and wind) and the control of peak loads in industrial electrical networks. It turned out that large-scale energy storage systems used to compensate fluctuations in the process of solar and wind generation of energy in the production of electric vehicles and power supply systems for large households, are more profitable when working on redox flow batteries. Therefore, in this work, the electrochemical behavior of some promising organic systems based on quinone, anthraquinone and their analogs to be used as redox systems of flow batteries was studied using the method of cyclic voltammetry.

**Keywords:** redox flow batteries, organic redox systems, quinones, anthraquinones

**Acknowledgements.** This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (topic No. 10.3040.2022).

ТЕКСТ СТАТЬИ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

Поступила в редакцию 21.02.2022

The article was submitted 21.02.2022

Редколлегия рекомендует авторам структурировать представляемый материал, используя подзаголовки: ВВЕДЕНИЕ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ, ЗАКЛЮЧЕНИЕ, СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

### 3. Требования к оформлению статьи

**3.1.** Текст статьи должен быть набран шрифтом Times New Roman Cyr, основной текст – размер шрифта – 14, второстепенный текст – 12 (таблицы, подрисуночные подписи, сноски, приложения и т. п.), через 1.5 интервала, поля не менее 2.5 см, латинские буквы – курсивом, буквы греческого алфавита – прямые. Все страницы, включая таблицы, рисунки, список литературы, следует пронумеровать. При подготовке рукописи следует соблюдать единообразие терминов, а также единообразие в обозначениях, системах единиц измерения, номенклатуре. Нужно, по мере возможности, избегать сокращений, кроме общепотребительных, и если все-таки используются сокращения, то они должны быть расшифрованы в тексте при их первом упоминании.

**3.2.** Основной текст статьи должен быть представлен в формате Microsoft Word с точным указанием версии редактора.

**3.3.** Заглавие должно четко отражать содержание статьи (не более 15 слов).

**3.4.** Между инициалами и фамилией всегда ставится пробел: А. А. Иванов. Не используйте более одного пробела между словами и знак табуляции вместо отступа в первой строке абзаца. Десятичные цифры набираются только через точку, а не через запятую (0.10, а не 0,10). В тексте на русском языке используются только угловые кавычки («»), на английском – лапки (“”).

**3.5.** Все физические величины должны быть даны в Международной системе СИ. Размерности отделяются от цифры пробелом (10 кПа), кроме градусов, процентов, промилле: 10°, 10°C, 10%, 10‰. При перечислении, а также в числовых интервалах размерность приводится лишь для последнего числа (1–10°C, 1–10°).

Разрешаются лишь общепринятые сокращения – названия мер, физических, химических и математических величин и терминов и т.п. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных. Сокращения из нескольких слов разделяются пробелами (760 мм рт. ст.), за исключением самых общеупотребительных: и т.д., и т.п., с.ш. (северная широта), в.д. (восточная долгота).

**3.6.** При подготовке растровых изображений желательно использовать форматы TIFF, PNG, JPEG, для векторных графических объектов EPS, PDF, CDR, WMF. Графики и диаграммы Microsoft Excel желательно помещать в документы Microsoft Word с внедрением книги. Желательно также продублировать графики Microsoft Excel отдельными файлами. Если графики или диаграммы готовятся в других программах, например, Origin Pro, то желательно их также помещать с внедрением и дублировать отдельными файлами. Допускается использовать встроенную в Microsoft Word графику и автофигуры.

**3.7.** При подготовке файлов в формате JPEG желательно придерживаться следующих требований:

- для сканирования штриховых рисунков – 300 dpi (точек на дюйм);
- для сканирования полутоновых рисунков и фотографий – не менее 200 dpi.

**3.8.** Таблицы являются частью текста и не должны создаваться как графические объекты. Заголовок таблицы дается на русском и английском языках.

**3.9.** Каждая таблица должна иметь тематический заголовок.

**3.10.** Уравнения, рисунки, таблицы и ссылки на литературу нумеруются в порядке их упоминания в тексте.

**3.11.** Формат рисунка должен обеспечивать ясность передачи всех деталей. Обозначения осей координат и все надписи на рисунках даются на английском языке; размерность величин на осях координат обычно указывается через запятую (например,  $U$ ,  $V$ ;  $I$ ,  $\mu\text{A}$ ;  $t$ ,  $s$ ). Подрисуночная подпись должна быть самодостаточной, без апелляции к тексту и представлена на русском и английском языках. Рисунки располагают после первой ссылки на них в тексте.

**3.12.** Ссылка на использованную литературу дается в тексте цифрой в квадратных скобках. В списке литературы ссылки располагаются в порядке цитирования. Если ссылка на литературу есть в таблице или подписи к рисунку, ей дается порядковый номер, соответствующий расположению данного материала в тексте статьи.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

**3.13.** Химические и математические формулы и символы в тексте должны быть представлены четко и ясно. Необходимо избегать громоздких обозначений, применяя, например, дробные показатели степени вместо корней, а также  $\exp$  – для экспоненциальной зависимости. Химические соединения следует нумеровать римскими цифрами, математические уравнения – арабскими. Десятичные доли в цифрах отделяются точкой.

Химические формулы и номенклатура должны быть лишены двусмысленности.

### 3.14. Требования к аннотациям.

- Оптимальный объем 500–600 знаков.
- Аннотация не должна содержать сложные формулы, ссылки на библиографический список, по содержанию повторять название статьи, быть насыщена общими словами, не излагающими сути исследования.
- Аннотация должна отражать краткое содержание статьи, сохраняя структуру статьи, – введение, цели и задачи, методы исследования, результаты, заключение (выводы).

Качественный перевод аннотации на английский язык позволяет:

- зарубежному ученому ознакомиться с содержанием статьи и определить интерес к ней независимо от языка статьи и наличия возможности прочитать ее полный текст;
- преодолеть языковой барьер ученому, не владеющему русским языком;
- повысить вероятность цитирования статьи зарубежными коллегами.

## 4. Список литературы и References

**Список литературы** следует оформлять в соответствии с ГОСТ Р7.0.5-2008 «Библиографическая ссылка» и ГОСТ Р7.0.7-2021 «Статьи в журналах и сборниках». В библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте.

В библиографии иностранных работ должно сохраняться оригинальное написание, принятое в данном языке.

Работы одного и того же автора приводятся в хронологическом порядке.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Все процитированные в статье работы должны быть указаны в списке литературы. В списке литературы инициалы ставятся после фамилий авторов и разделяются пробелами между собой и набираются курсивом: *Иванов А. А., Ivanov A. A.* Том, номер журнала и т.п. разделяются между собой и отделяются от соответствующих цифр пробелами: Т. 1, № 1. С. 30, или Vol. 1, № 1. P. 30. Для обозначения номера употребляется знак «№», а не буква N.

**References** для русскоязычных источников:

- если существует переводная версия статьи (книги), то следует представить именно ее;
- если переводной версии не существует, то используется транслитерация (<http://translit.ru>, вариант LC), в квадратных скобках обязательно представляется перевод на английский язык названия книги, после описания добавляется язык публикации (in Russian);
- если публикация имеет doi, то согласно ГОСТу его обязательно надо указывать;
- при переводе кириллической ссылки место издания и название издательства следует указывать полностью.

### Примеры оформления библиографического списка в References

**Образец описания книги (монографии, учебного пособия, сборника):**

Nikol'skii B. N., Grigorov O. N., Pozin M. E. *Spravochnik khimika : v 6 t.* [Chemist's Handbook : in 6 vols.]. Leningrad, Chimiya, Leningradskoe otdelenie Publ., 1966, vol. 5. 976 p. (in Russian).

Khomskaja E. A., Kazarinov I. A., Semykin A. V., Gorbacheva N. F. *Makrokinetika gazovykh tsiklov v germetichnykh akkumuljatorakh* [Macrokinetics of Gas Cycles in Sealed Batteries]. Saratov, Izdatel'stvo Saratovskogo universiteta, 2008. 132 p. (in Russian).

Rand D. A. J., Moseley P. T., Garche J., Parker C. D., eds. *Valve-regulated Lead-Acid Batteries*. Amsterdam, Elsevier, 2004. 600 p.



*Metrologiya. Teoriya izmerenij: uchebnoe posobie dlya bakalavriata i magistratury. Pod red. V. K. Zhukova* [Zhukov V. K., ed. Metrology. Measurement Theory: Textbook for Undergraduate and Graduate Programs]. Moscow, Yurayt Publ., 2019. 414 p. (in Russian).

**Образец описания переводной книги:**

Tuchin V. V. *Tissue Optics, Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis*. Society of Photo Optical, 2015. 988 p. (Russ. ed. : Tuchin V. V. *Optika biologicheskikh tkanei : Metody rasseyaniya sveta v meditsinskoj diagnostike*. Moscow, OOO Izdatel'skaya firma "Fiziko-matematicheskaya literatura", 2013. 812 p.).

Если можно выявить оригинал, по которому был сделан перевод книги, то лучше описать его как основное название вместо переводного.

**Образец описания составных частей монографий и сборников:**

Iogansen A. V. Infrared Spectroscopy and Spectral Determination of Hydrogen Bond Energy. In: N. D. Sokolov, ed. *Vodorodnaia sviaz'* [Hydrogen Bond]. Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 112–155 (in Russian).

**Образец описания журнальной статьи:**

Yakovleva E. V., Yakovlev A. V., Krasnov V. V., Tseluikin V. N., Mostovoy A. S., Kuramina N. Y., Brudnik S. V. Electrochemical nanostructuring of graphite for application in chemical current sources. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 45–54 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>

Obama B. The irreversible momentum of clean energy. *Science*, 2017, vol. 355, pp. 126–129. <https://www.doi.org/10.1126/science.aam6284>

**Статья из электронного журнала:**

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B. P. Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. *Journal of Computer-Mediated Communication*, 1999, vol. 5, no. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol5/issue2/> (accessed 28 April 2011).

**Образец описания статьи из продолжающегося издания:**

Astakhov M. V., Tagantsev T. V. Experimental study of the strength of joints “steel-composite”. *Trudy MGTU “Matematicheskoe modelirovanie slozhnykh tekhnicheskikh sistem”* [Proc. of the Bauman MSTU “Mathematical Modeling of Complex Technical Systems”], 2006, no. 593, pp. 125–130 (in Russian).

Soloveichik G. L. Regenerative Fuel Cells for Energy Storage. *Proceedings of the IEEE*, 2014, vol. 102, no. 6, pp. 964–975.

**Образец описания материалов конференций:**

Volkov I. Yu., Fomin A. V., Mayskov D. I., Zaletov I. S., Skripal An. V., Sagaidachnyi A. A. Possibilities of photoplethysmographic visualization of peripheral hemodynamics in the low-frequency range. *Metody komp'yuternoi diagnostiki v biologii i meditsine-2021: Sbornik statei Vserossiiskoi shkoly-seminara. Pod red. An. V. Skripalia* [An. V. Skripal, ed. Methods of Computer Diagnostics in Biology and Medicine-2021: Collection of articles of the All-Russian school-seminar]. Saratov, Saratovskii istochnik Publ., 2021, pp. 107–110 (in Russian).

Usmanov T. S., Gusmanov A. A., Mullagalin I. Z., Muhametshina R. Yu., Chervyakova A. N., Sveshnikov A. V. Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing. *Trudy 6-go Mezhdunarodnogo Simpoziuma “Novye resursoberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi”* [Proc. 6th Int. Symp. “New Energy Saving

Subsoil Technologies and the Increasing of the Oil and Gas Impact”]. Moscow, VNIIneft’ Publ., 2007, pp. 267–272 (in Russian).

**Описание диссертации и автореферата диссертации:**

Kireew V. A. *Amphibian and Reptiles of the Kalmykia*. Diss. Cand. Sci. (Biol.). Kiev, 1982. 236 p. (in Russian).

Kireew V. A. *Amphibian and Reptiles of the Kalmykia*. Thesis Diss. Cand. Sci. (Biol.). Kiev, 1982. 20 p. (in Russian).

Burashnikova M. M. *Sealed Lead Acid Battery: Functional Materials and Macrokinetics of Gas Cycles*. Diss. Dr. Sci. (Chem.). Moscow, 2018. 283 p. (in Russian).

Burashnikova M. M. *Sealed Lead Acid Battery: Functional Materials and Macrokinetics of Gas Cycles*. Thesis Diss. Dr. Sci. (Chem.). Moscow, 2018. 44 p. (in Russian).

**Образец описания электронной публикации в Интернете:**

Pleguezuelos J. M. Culebra bastarda – Malpolon monspessulanus (Hermann, 1804). In: L. M. Carrascal, A. Salvador, eds. *Enciclopedia Virtual de los Vertebrados Españoles*. Madrid, Museo Nacional de Ciencias Naturales, 2003. Available at: <http://www.vertebradosibericos.org/reptiles/malmon.html> (accessed 30 May 2008).

*Pravila tsitirovaniya istochnikov* (Rules for the Citing of Sources). Available at: <http://www.scribd.com/doc/1034528/> (accessed 7 February 2011) (in Russian).

После электронного адреса в круглых скобках приводят сведения о дате обращения к электронном сетевому ресурсу с указанием числа, месяца, года.

**Образец описание ГОСТа:**

*State Standard 8.586.5–2005. Method of Measurement. Measurement of Flow Rate and Volume of Liquids and Gases by Means of Orifice Devices*. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 10 p. (in Russian).

**Образец описания патента:**

Palkin M. V. *Sposob orientirovaniia po krenu letatel’nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia* [The Way to Orient on the Roll of Aircraft With Optical Homing Head]. Patent RF, no. 2280590, 2006 (in Russian).

**5. Порядок рецензирования рукописей, представляемых для публикации в журнале**

**5.1.** Статья принимается к рассмотрению только при условии, что она соответствует требованиям к авторским оригиналам статей (материалов) журнала.

**5.2.** Научные статьи, поступившие в редакцию, проходят через институт рецензирования. Тип рецензирования: одностороннее слепое.

Формы рецензирования статей:

- внутренняя (рецензирование рукописей статей членами редакционного совета);
- внешняя (направление на рецензирование рукописей статей ведущим специалистам в соответствующей отрасли).

Ответственный секретарь определяет соответствие статьи профилю журнала, требованиям к оформлению и направляет ее на рецензирование специалисту, доктору или кандидату наук, имеющему наиболее близкую к теме статьи научную специализацию.

Рецензентом может быть член редсовета, либо внешний рецензент.

Все рецензенты являются признанными специалистами в области, которой посвящена рецензируемая работа, и имеют в течение последних трех лет публикации по соответствующей тематике.

**5.3.** Рецензент должен рассмотреть направленную статью в течение четырех недель с момента получения и направить в редакцию (по e-mail, почте) мотивированный отказ от рецензирования или рецензию.

В рецензии должны быть освещены следующие вопросы:

- соответствует ли содержание статьи заявленной в названии теме;
- насколько статья соответствует современным достижениям научно-теоретической мысли;
- доступна ли статья читателям, на которых она рассчитана, с точки зрения языка, стиля, расположения материала и пр.;
- целесообразна ли публикация статьи с учетом ранее выпущенной по данному вопросу литературы;
- в чем конкретно заключаются положительные стороны, а также недостатки статьи, какие исправления и дополнения должны быть внесены автором;
- вывод о возможности опубликования данной рукописи в журнале: «рекомендуется», «рекомендуется с учетом исправления отмеченных рецензентом недостатков» или «не рекомендуется» для публикации в журнале.

**5.4.** После получения рецензий принимается решение об опубликовании или отказе в опубликовании статьи.

Если статья может быть опубликована после доработки – даются рекомендации по доработке; если статья не принимается к опубликованию – указываются причины такого решения.

В случае отклонения статьи от публикации редакция направляет автору мотивированный отказ.

Статья, не рекомендованная рецензентом к публикации, к повторному рассмотрению не принимается. Текст отрицательной рецензии направляется автору по электронной почте, факсом или обычной почтой.

Наличие положительной рецензии не является достаточным основанием для публикации статьи. Окончательное решение о целесообразности публикации принимается главным редактором.

После принятия решения о допуске статьи к публикации ответственный секретарь информирует об этом автора, после чего автор оформляет лицензионный договор. Образец договора можно скачать на сайте журнала (<https://energetica.sgu.ru>) в разделе «Для авторов».

**5.5.** Оригиналы рецензий хранятся в редакции журнала не менее пяти лет. Отклоненные редколлегией статьи авторам не возвращаются.

*Редколлегия обращает внимание авторов на то, что несоблюдение приведенных выше правил может задержать публикацию материала*

Редактор *А. П. Агафонов*  
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*  
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*  
Технический редактор *С. С. Дударева*  
Корректор *С. С. Дударева*

---

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

---

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. Повторно перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций в связи с изменением состава учредителей — свидетельство серия ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

---

Подписной индекс издания 20844. Подписку на печатные издания можно оформить в Интернет-каталогах «Пресса России» ([www.pressa-rf.ru](http://www.pressa-rf.ru)), «Пресса по подписке» ([www.akc.ru](http://www.akc.ru)) и ГК «Урал-Пресс» ([ural-press.ru](http://ural-press.ru)). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе ([energetica.sgu.ru](http://energetica.sgu.ru))

---

Подписано в печать 23.11.22. Подписано в свет 30.11.22. Формат 60×84/8.  
Усл. печ. л. 5.6 (6.0). Тираж 100. Заказ 102-Т.

---

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 2 0 0 3