ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Том 13 № 3 2013

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук

СОДЕРЖАНИЕ

Давыдова Е. С., Рычагов А. Ю., Пономарёв И. И., Пономарёв Ив. И., Разорёнов Д. Ю., Тарасевич М. Р.
Пиролизованный полиакрилонитрил как перспективный электродный материал для электрохимических источников тока **119**

Кулова Т. Л., Скундин А. М., Андреев В. Н., Грызлов Д. Ю., Мироненко А. А., Рудый А. С., Гусев В. Н., Наумов В. В.
Исследование тонкоплёночных электродов системы кремний—алюминий—кислород для литий-ионного аккумулятора **136**

Колосницын В. С., Иванов А. Л., Карасева Е. В., Кузьмина Е. В., Мочалов С. Э.
Влияние полисульфидов лития на циклирование литиевого электрода в 1M $LiClO_4$ в сульфолане **144**

Колосницын В. С., Кузьмина Е. В., Мочалов С. Э.
Исследование изменения внутреннего сопротивления литий-серных ячеек в процессе гальваностатического циклирования импульсным методом **150**

Патрушева Т. Н., Сухова Г. И., Гришина Е. П., Чудинов Е. А., Попов А. С., Рыженков А. В.
Исследование влияния состава электролита на свойства оксидной солнечной ячейки **158**

Григорьев С. А., Коровин Н. В., Кулешов Н. В., Славнов Ю. А.
Исследование высокотемпературного топливного элемента с твердополимерным электролитом и определение эффективности работы энергоустановки на его основе **163**

Каменев Ю. Б., Штомпель Г. А.
Влияние частиц положительной активной массы (шлама) на коррозию отрицательных токоотводов **170**

Сведения об авторах **176**

ISSN (электронная версия) 1680-9505

Электронная версия журнала представлена на сайте: http://www.sgu.ru/massmedia/energetica

Она содержит общую информацию о журнале: правила оформления рукописей статей, условия подписки, а также содержание каждого номера с краткими аннотациями статей на русском и английском языках

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Том 13 № 3 2013

CONTENTS

Davydova E. S., Rychagov A. Y., Ponomarev I. I., Ponomarev I. I., Razorenov D. Y., Tarasevich M. R.
Pyrolized polyacrylonitrile as a feasible electrode material for electrochemical power sources **119**

Kulova T. L., Skundin A. M., Andreev V. N., Gryzlov D. Yu., Mironenko A. A., Rudy A. S., Gusev V. N., Naumov V. V.
Study of thin-film electrodes of the system Si—Al—O for lithium-ion battery **136**

Kolosnitsyn V. S., Ivanov A. L., Karaseva E. V., Kuzmina E. V., Mochalov S. E.
The effect of lithium polysulphides on the cycling performance of a lithium electrode in 1M $LiClO_4$ in sulfolane **144**

Kolosnitsyn V. S., Kuzmina E. V., Mochalov S. E.
Study of changes of internal resistance of lithium sulphur cells during galvanostatic cycling by pulsed method **150**

Patrusheva T. N., Suhova G. I., Grishina E. P., Chudinov E. A., Popov A. S., Ryzhenkov A. V.
Study of electrolyte composition effect on the properties of oxide solar cells **158**

Grigoriev S. A., Korovin N. V., Kuleshov N. V., Slavnov Yu. A.
Investigation of the high-temperature proton-exchange membrane fuel cell and calculation of the efficiency of the electrochemical power installations on its basis **163**

Kamenev Yu., Shtompel G. A.
Influence of a suspension of particles of the positive active material on negative lugs corrosion **170**

Information about the Authors **176**

ISSN (electronic version) 1680-9505

The URL of the electronic version of the journal is: http://www.sgu.ru/massmedia/energetica

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 3. С. 119–135

УДК 541.13 + УДК 544.478.1

ПИРОЛИЗОВАННЫЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Е. С. Давыдова, А. Ю. Рычагов, И. И. Пономарёв[1], Ив. И. Пономарёв[1], Д. Ю. Разорёнов[1], М. Р. Тарасевич

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[1]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

E-mail: elena.s.davydova@yandex.ru
Поступила в редакцию 18.07.13 г.

В работе методом электроспиннинга получены нановолоконные маты полиакрилонитрила (ПАН). Методами элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено влияние температуры карбонизации ПАН на объёмный и поверхностный состав пирополимеров. Методами вращающегося дискового электрода и вращающегося дискового электрода с кольцом определены каталитические свойства пирополимеров ПАН, синтезированных в температурном интервале 600–1200 °C, а также композитных катализаторов ПАН/сажа, пиролизованных при температуре 900 °C, в реакции электровосстановления O_2 в растворах H_2SO_4 и KOH. Методами циклической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии и гальваностатической поляризации охарактеризованы ёмкостные свойства пирополимеров ПАН.

Предложена эквивалентная электрическая схема, моделирующая электрохимический отклик пирополимеров ПАН в растворе H_2SO_4. Высказано предположение о связи каталитической активности пирополимеров ПАН с наличием в конденсированной паркетной ароматической структуре азот-углеродных связей. Подтверждена ключевая роль атомов железа при синтезе высокоактивных катализаторов реакции восстановления O_2, селективных в отношении прямой реакции с образованием H_2O. Показана возможность синтеза катализаторов реакции электровосстановления O_2 до H_2O_2 без использования металлоорганических прекурсоров. Установлена корреляция между каталитической активностью пирополимеров ПАН и их поляризационной ёмкостью в растворе 0.5М H_2SO_4. Определено, что оптимальная температура карбонизации ПАН лежит в интервале от 750 до 950 °C. Показана принципиальная возможность использования пирополимеров ПАН в качестве отрицательного электрода в электрохимическом конденсаторе с сернокислым электролитом.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, карбонизация, углеродные материалы, топливный элемент, катализ, ёмкость, суперконденсатор.

In the current paper electrospun nanofiber mats were derived from polyacrylonitrile (PAN). The temperature influence on the volumetric and surface composition of the resulting pyropolymers was studied by means of elemental analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. Rotating disc electrode (RDE) and rotating ring disc electrode (RRDE) methods were used to determine the catalytic properties of PAN pyropolymers, derived at carbonization temperature interval of 600–1200 °C, as well as composite PAN/support catalysts, carbonized at 900 °C, in the oxygen reduction reaction in H_2SO_4 и KOH solutions. The methods of cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic polarization were utilized to characterize the charge capacitive properties. An equivalent scheme modeling the electrochemical response of PAN pyropolymer in H_2SO_4solution was proposed. An assumption was made of interrelation between the PAN-T catalytic activity and the occurrence of condensed parquet aromatic structure comprising of nitrogen-carbon bonds. Evidence was given that Fe atoms play the key role in the synthesis of active non-precious catalysts with high selectivity towards the 4-electron O_2 reduction. The possibility of the catalysts synthesis for 2-electron ORR without the use of metal precursors was evidently shown. Prominent correlation of capacitive and catalytic properties for these materials was observed in H_2SO_4solution. The optimal PAN pyropolymers synthesis temperature was determined to be in the range of 750–950 °C. The mats of PAN-T were shown to be feasible as the negative electrodes of supercapacitors.

Key words: polyacrylonitrile, carbonization, carbon material, fuel cell, catalysis, capacity, supercapacitor.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в условиях всевозрастающего энергопотребления чрезвычайно актуальной является проблема создания эффективных и недорогостоящих электрохимических источников тока, в частности топливных элементов и электрохимических конденсаторов. Как эффективность, так и стоимость разрабатываемых источников тока во многом определяется материаловедческой составляющей. Так, например, мощностные характеристики и минимальный ценовой предел для H_2-O_2 топливных элементов (ТЭ) ограничены применением дорогостоящих платиновых катализаторов как на анодах, так и на катодах. В отличие от других компонентов ТЭ (мембран, биполярных пластин и др.), стоимость которых снижается по мере увеличения производства ТЭ, стоимость платины будет только возрастать вследствие постепенного исчерпывания запасов платины. Поэтому разработка катализаторов (прежде всего, катодных) без использования металлов платиновой группы является одной из важнейших задач в области создания H_2-O_2 ТЭ. Основное направление исследований неплатиновых катализаторов реакции восстановления O_2 в настоящее время включает разработку недорогостоящих углеподобных дисперсных материалов, полученных при пиролизе доступных азотсодержащих органических соединений. В данной работе в качестве азотсодер-

© ДАВЫДОВА Е. С., РЫЧАГОВ А. Ю., ПОНОМАРЁВ И. И., ПОНОМАРЁВ ИВ. И., РАЗОРЁНОВ Д. Ю., ТАРАСЕВИЧ М. Р., 2013

жащего прекурсора использованы электроспиннинговые волокна полиакрилонитрила.

Синтез полиакрилонитрила в промышленных масштабах был начат ещё в 1950-е гг. Лабораторный синтез высокочистых углеродных волокон на основе ПАН впервые был проведён в 1961 г. Shindo [1]. Первый патент на технологию синтеза углеродных волокон, получаемых пиролизом ПАН, был опубликован W. Watt с соавторами в 1964 г. [2]. В настоящее время карбонизация ПАН широко применяется для промышленного синтеза углеродных волокон, используемых для изготовления композиционных конструкционных материалов [3, 4]. Процесс синтеза углеродных волокон из ПАН включает стадию карбонизации при температуре > 1500 °C (чаще > 2000 °C), и предшествующую ей стадию окисления на воздухе при температуре 200–350 °C. Пиролиз ПАН в температурном интервале от 350 до 1500 °C не нашёл промышленного применения. Однако термообработка в указанном интервале температур представляет интерес для электрохимического материаловедения.

В конце 1980-х гг. S. Gupta с соавторами [5] провели пионерские исследования электрохимических свойств композитных катализаторов на основе ПАН, солей железа и/или кобальта, адсорбированных на дисперсном углеродном носителе и карбонизованных в широком температурном интервале от 300 до 1000 °C. В работе была показана потенциальная возможность применения материалов, полученных при 800–900 °C, в качестве катализаторов электровосстановления O_2 в растворах кислот и щелочей.

На настоящий момент имеется довольно небольшой круг работ [6–11], в которых исследованы электрокаталитические свойства композитных катализаторов на основе ПАН, пиролизованных при температуре 800–900 °C, применительно к реакции восстановления O_2 в кислых, щелочных, а также апротонных средах. Указанные работы охватывают изучение свойств композитных катализаторов с высокоразвитой поверхностью на базе ПАН и соединений переходных металлов (ПМ), соадсобированных на дисперсный носитель [6, 7], а также исследование композитных катализаторов ПАН/ПМ, чаще в виде волокон, без применения углеродного носителя [8–11].

Имеющиеся публикации рассматривают электрокаталитические свойства пирополимеров ПАН только в составе композитов с металлами и не затрагивают каталитических свойств собственно пирополимеров.

Интерес к пирополимерам на основе ПАН не ограничивается только вопросами катализа. Например, в работах P. Gouerec с соавторами [12], K.-P. Wang и H. Teng. [13], C. O. Ania с соавторами [14] проведены исследования ёмкостных свойств различных материалов на основе полиакрилонитрила, карбонизованного при 850–900 °C. Wang и H. Teng [13] изучали коммерческие активированные волокна ПАН с удельной поверхностью ~1600 м^2/г и ёмкостью ~300 Ф/г в растворе кислоты, что эквивалентно удельной ёмкости 17–24 мкФ/см^2. Gouerec с соавторами [12] проводили пиролиз и активацию плёнок ПАН для получения микропористых вспененных плёнок. При этом удельная поверхность пирополимеров возрастала от ~80 для неактивированного ПАН до ~600 м^2/г для активированного (ёмкость последнего ~170 Ф/г в растворе щёлочи, что соответствует величине удельной ёмкости ~28 мкФ/см^2). Наиболее значительные удельные поверхности (>1600 м^2/г) и соответственно ёмкости (~340 Ф/г) в водных растворах удалось получить C. O. Ania и соавторами [14] благодаря использованию вытравливаемой цеолитной матрицы, в поры которой адсорбировали ПАН.

Поляризационная ёмкость собственно пирополимеров ПАН во многом определяется присутствием гетероатомов [14]. Однако для увеличения удельной массовой ёмкости (посредством развития микропористой структуры) чаще всего проводят активацию пирополимеров. Активация приводит к снижению удельной ёмкости пирополимеров до 20–30 мкФ/см^2 [12–14] по сравнению с неактивированными материалами (на примере пирополимеров полианилина), ёмкости которых могут превышать 100 мкФ/см^2 [15, 16]. Таким образом, большинство известных нам работ исследуют ёмкостные свойства только активированных пирополимеров ПАН и практически не затрагивают ёмкостные свойства собственно пирополимеров.

В литературе также имеется ряд работ, в которых предлагается использовать пирополимеры ПАН, карбонизованные при температурах 800–1200 °C, как носители для платиновых катализаторов и газодиффузионные слои топливных элементов [17, 18].

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ

Целью данной работы является исследование изменения электрохимических свойств (ёмкостных свойств и каталитической активности в реакции восстановления O_2) пирополимеров ПАН при повышении температуры карбонизации от 600 до 1200 °C. Настоящая работа, как и предыдущая [19], рас-

сматривает возможность применения пирополимеров ПАН как электродного материала для суперконденсаторов, так и катодного катализатора для ТЭ. Особенностью данной работы в вопросе исследования электрокаталитических свойств пирополимеров ПАН является постепенный переход от конденсированных грубодисперсных материалов, получаемых при пиролизе полимера, к композитам ПАН/носитель с развитой поверхностью и, далее, к металлсодержащим композитам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза

В работе синтезирован ряд материалов на основе пиролизованного полиакрилонитрила, отличающихся методом формования, температурой карбонизации, составом и дисперсностью.

Методика синтеза матов ПАН-Т. Нетканые материалы на основе нановолокон полиакрилонитрила (гомополимер ПАН, M = 150000 г/моль, Sigma Aldrich) были получены методом электроспиннинга на стандартной лабораторной капиллярной установке [20] или установке Nanospider^{TM} L200 (Чехия). Маты нановолокон ПАН толщиной 10–180 мкм и диаметром волокон 50–400 нм (рис. 1) были подвергнуты окислительному прогреву на воздухе при 250 °C в течение 6 ч, а затем карбонизации в вакууме 10^{-5} Торр в интервале температур 600–1200 °C в течение 1–2 ч. В работе карбонизованный ПАН обозначен как ПАН-Т, где Т — температура карбонизации в °C.

Маты ПАН-Т представляют собой низкодисперсные, карбонизованные и неактивированные электроспиннинговые волокна ПАН.

Методика синтеза композитных катализаторов. Синтез композитных материалов К1 и К2 (табл. 1) включал пропитку сажи Ketjenblack EC-600 (Akzo Nobel) раствором ПАН в ДМФА при ультразвуковом перемешивании в течение одних суток с последующим выпаривание растворителя; окислением на воздухе при 250 °C и пиролизом в вакууме при 900 °C. Для синтеза К2 в раствор ПАН в ДМФА вводили необходимое количество диацетилферроцена.

Катализаторы К1 и К2 представляют собой высокодисперсные карбонизованные, неактивированные композитные порошки, полученные методом пропитки сажи раствором ПАН.

Элементный анализ (ЭА). Элементный состав (C, H, N) матов ПАН-Т определяли с помощью Elemental Analyser 1106 (Carlo Erba).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Состав поверхности матов ПАН-Т определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на Оже-микроскопе (Vacuum Generators), снабжённом приставкой CLAM2. Вакуум в камере анализатора был лучше 10^{-8} Торр. Источником излучения служил Al-анод с энергией Kα-линий 1486.6 эВ. Калибровку шкалы прибора проводили по пикам $Cu2p_{3/2}$ = 932.6 эВ и $Au4f_{7/2}$ = 84.0 эВ металлических образцов, очищенных ионным травлением. Положение наблюдаемых пиков стандартизировали по положению пика углерода C1s с энергией связи 285.0 эВ. Толщина анализируемого слоя не более 10 нм. Точность измерений положения максимума пика составляет ±0.3 эВ.

Измерение электропроводности. Измерения электрической проводимости матов ПАН-Т осуществляли с помощью четырёхконтактного цифрового измерителя LCR E7-8. Электропроводность порошков, полученных из матов ПАН-Т для электрохимических измерений в трёхэлектродной электрохимической ячейке, не измеряли.

Микрофотографии матов получены с использованием сканирующего электронного микроскопа Nova Nano SEM.

Методика электрохимических измерений. Измерения каталитической активности и определение селективности катализаторов в реакции электрохимического восстановления O_2 были проведены по

Таблица 1

Состав и условное обозначение композитных катализаторов

Условное обозначение	Качественный состав	Количественный состав, мас.%
К1	ПАН	~40
	Ketjenblack EC-600	~60
К2	ПАН	~38
	Ketjenblack EC-600	~60
	ДАФ	~2

трёхэлектродной схеме. Гальваностатическую поляризацию (заряд-разряд) проводили в двухэлектродной ячейке, моделирующей работу электрохимического конденсатора. Циклические вольтамперограммы измеряли в двух- и трёхэлектродной ячейках. Импедансные измерения проводили в двухэлектродной ячейке.

Измерения в трёхэлектродной электрохимической ячейке. Эксперименты проводили в стеклянной трёхэлектродной термостатируемой электрохимической ячейке с разделёнными пространствами рабочего и вспомогательного электродов. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку. Электродом сравнения в кислых растворах служил ртутносульфатный электрод $Hg/Hg_2SO_4/0.5M\ H_2SO_4$ с потенциалом +0.695 В (о. в. э.); в щелочных растворах — ртутнооксидный электрод сравнения Hg/HgO/1M KOH с потенциалом +0.925 В (о. в. э.).

Исследуемый электрод готовили нанесением суспензии материала на дисковый электрод из пирографита (площадь 0.2 см^2) или углеситалла (0.125 см^2) в количестве 200 мкг/см^2. Такая загрузка была выбрана, основываясь на полученных нами ранее данных [21], исходя из соображений электрохимической равнодоступности слоя материала. Суспензию готовили ультразвуковым диспергированием навески (2 мг) мата или порошка в 1 мл этанола с добавлением связующего Nafion в количестве 5% от массы навески. Для образца ПАН-600 готовили две суспензии: суспензию самого ПАН-600, как описано выше, и суспензию с добавлением сажи Vulcan XC72 в количестве 20 мас.% от массы ПАН-600.

Измерения в двухэлектродной ячейке. Исследования проводили в ячейке фильтр-прессной конструкции [22] с углеродными токоотводами и сепаратором типа «Grace» (полипропилен с силикагелем, 200 мкм). В качестве токоотводов использована беспористая фольга, изготовленная из терморасщеплённого графита и подвергнутая вакуумной пропитке полимером. Электроды и сепараторы вырубали в виде компактного диска диаметром 0.2 см для электродов и 0.22 см для сепараторов. Измерения проводили относительно потенциала вспомогательного электрода — активированного угля марки CH-900 (Япония) с потенциалом +0.5 В (о. в. э.). Ёмкость вспомогательного электрода примерно в 50–100 раз превосходила ёмкость рабочего электрода. Перед сборкой ячейки вспомогательный электрод и сепаратор замачивали в электролите в течение нескольких суток для глубокого смачивания пористой структуры, стабилизации стационарных потенциалов и удаления примесей. Сборку ячейки проводили на воздухе. После сборки ячейку подвергали циклической формировке. Собранный конденсатор представлял собой электрохимическую систему матричного типа, в которой электролит отсутствует в свободном состоянии, т. е. находится только в порах электрохимической группы — электродов и сепаратора. Измерения проводили в 0.5M или 5M H_2SO_4 при комнатной температуре.

Циклическая вольтамперометрия. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) измерены при скоростях развёртки потенциала 0.005–0.1 В/с в интервале потенциалов 0–1.0 (или 1.2) В (о. в. э.) с использованием потенциостата IPC-Pro-3A.

Электрохимическая импедансная спектроскопия. Для измерения спектров импеданса использовали установку, включающую потенциостат Solartron 1286 с частотным анализатором Solartron 1255. Спектры импеданса измеряли в частотном диапазоне от 100 кГц до 0.1 Гц с амплитудой 10 мВ. Перед измерением спектра в течение 100 с проводили стабилизацию потенциала, позволяющую снизить остаточный ток до величин, не превышающих 10–20 мкА.

Метод вращающегося дискового электрода. Поляризационные кривые восстановления O_2 измерены в потенциодинамическом режиме на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при скоростях 150–660 об./мин и скоростью развёртки потенциала 1 мВ/с. Измерения проводили в 0.5M H_2SO_4 и 1M KOH при температуре 60 °C с помощью потенциостата IPC-Pro-3A в трёхэлектродной ячейке.

Метод вращающегося дискового электрода с кольцом. Селективность реакции восстановления O_2 (выход H_2O_2) определена методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) с помощью бипотенциостата Pine Instrument. Дисковый электрод выполнен из стеклоуглерода, кольцевой — из платинированной Pt. Диаметр стеклоуглеродного диска 0.5 см; внутренний и внешний диаметры Pt-кольца — 0.65 и 0.75 см соответственно. Геометрическая поверхность дискового электрода составляет ~0.2 см^2. Измерения проводили в трёхэлектродной ячейке в 0.5M H_2SO_4 и 1M KOH при температуре электролита 25 °C. Экспериментальное значение коэффициента эффективности N определено по методике, описанной в [23] с применением $K_3[Fe(CN)_6]$, и было равно 0.25.

Расчёт выхода H_2O_2 проводили по формуле

$$H_2O_2 = \frac{2I_R/N}{I_D + I_R/N} \cdot 100\%. \qquad (1)$$

Величины предельного диффузионного тока $I^d_{\lim}$ при переносе четырёх электронов, рассчитывали по

уравнению Левича:

$$I^d_{\lim} = 0.62nFD^{2/3}_{O_2}\nu^{-1/6}c_{O_2} \qquad (2)$$

с использованием следующих литературных данных [24] для 0.5М H_2SO_4 при 25 °С: растворимость кислорода c_{O_2} = 1.1 моль/м^3; коэффициент диффузии молекулярного кислорода $D_{O_2} = 1.4 \cdot 10^{-9}$ м^2/с; вязкость раствора электролита $\nu = 1.0 \cdot 10^{-6}$ м^2/с. Расчётные величины предельного диффузионного тока в 0.5М H_2SO_4 при 150 и 660 об./мин составляют 1.3 и 2.7 мА/см^2 соответственно. Для 1М КОН при 25 °С: c_{O_2}=0.89 моль/м^3; $D_{O_2} = 1.6 \cdot 10^{-9}$ м^2/с; $\nu = 0.952 \cdot 10^{-6}$ м^2/с [25]. В 1М КОН $I^d_{\lim}$ при 660 об./мин равна 2.4 мА/см^2.

Все значения потенциалов в работе приведены относительно обратимого водородного электрода (о. в. э.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ. На рис. 1 представлена микрофотография исходного электроспиннингового мата ПАН. Видно, что волокна ПАН разупорядочены. Диаметры волокон лежат в интервале от 50 до 400 нм, средний диаметр составляет 100–150 нм. Длины волокон могут достигать нескольких десятков микрон.

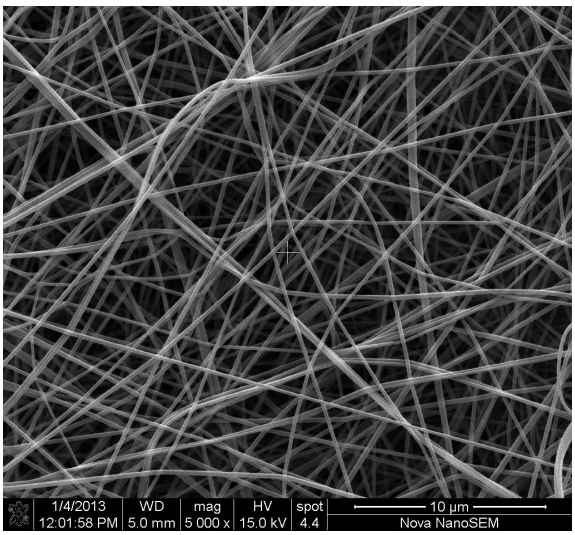


Рис.1. СЭМ волокон ПАН, полученных методом электроспиннинга на Nanospider^{TM} L200

ЭА. На рис. 2, *а–в* показана зависимость состава ПАН-Т, определённого с помощью элементного анализа, от температуры карбонизации. В состав исходного гомополимера ПАН (-CH_2-CH(CN)-)$_n$ входят 67.9 мас.% углерода; 26.4 мас.% азота и 5.7 мас.% водорода. Окислительная обработка на воздухе при 250 °С приводит к циклизации полимера с частичным дегидрированием и окислением [3]. При увеличении температуры пиролиза происходит карбонизация — обогащение образцов углеродом — за счёт снижения содержания азота, водорода, а также частично кислорода, вошедшего в состав полимера на стадии окисления. Содержание углерода в ПАН-Т растёт от 68–70 мас.% при 600 °С до 92–96 мас.% при 1200 °С.

Удельная электропроводность. На рис. 2, *г* показан рост удельной электропроводности матов ПАН-Т по мере увеличения температуры пиролиза. В интервале температур 600–750 °С наблюдается резкий скачок электропроводности матов (на три порядка): от ~2 мСм/см до ~2 См/см. Как будет показано ниже, величина удельной электропроводности во многом определяет электрохимические свойства ПАН-Т, являясь, в свою очередь, функцией структуры и состава.

РФЭС. На рис. 3, *а* приведён обзорный спектр РФЭ, на рис. 3, *б—г* показаны спектры остовных уровней отдельных элементов для ПАН-900 — одного из наиболее интересных с точки зрения электрохимических свойств образцов. В табл. 2 приведён состав поверхности ПАН-600, ПАН-900 и ПАН-1050 по данным РФЭС. В состав поверхностного слоя ПАН-Т входят атомы углерода, азота и кислорода. Линию C1s можно разложить на три наиболее интенсивных пика C1 (285.0±0.3), C2 (286.3±0.3) и C3 (287.2±0.3) эВ. Для ПАН-1050 также можно выделить линию невысокой интенсивности с более высокой энергией связи: C4 (291.2±0.3) эВ. Согласно литературным данным, C1 соответствует атому углерода в sp^3-гибридизации [26]; C2 — атому углерода в sp^2-гибридизации, связанному с атомом азота N (-C=N-) или углерода (-C=C-) [27]; C3 — карбонильной и / или хинонной группе (-C=O) [28]; C4 обусловлено π–π^*-взаимодействием бензольных колец и определяет «степень ароматичности» [29]. Отсутствие линии 284.4 эВ, по-видимому, свидетельствует о том, что при карбонизации в интервале температур 600–1050 °С не образуется фаза графита, что согласуется с литературными данными [4]. (По данным Рамановской спектроскопии, результаты которой в данной работе не представлены, термообработка даже при температуре 2800 °С приводит к образованию неупорядоченного турбостратного углерода.) Линии N 1s для всех исследованных образцов ПАН-Т состоят из двух пиков: N1 (398.7 ± 0.3) эВ и N2 (401.0±0.3) эВ. Линия с меньшей энергией связи N1 относится к атому азота в шестичленном гетероцикле на боковой грани графенового листа (пиридиновая форма). N2 смещён относительно N1 на ΔE = 2–2.7 эВ, ΔE увеличивается с ростом температуры пиролиза. N2, вероятно, может относится либо к графитовой форме (азот в шестичленном

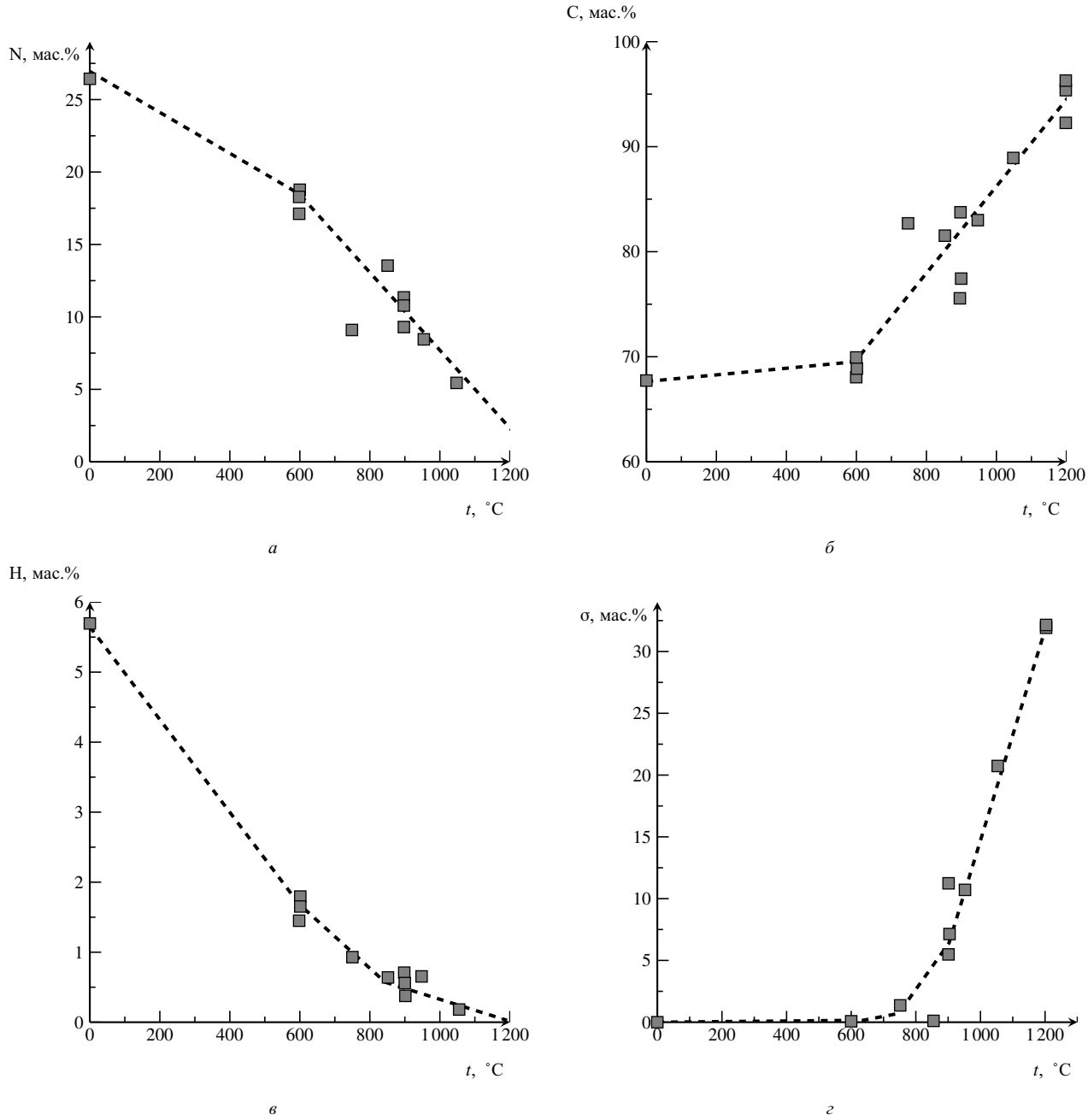


Рис. 2. Зависимость содержания азота (*а*), углерода (*б*), водорода (*в*) по данным ЭА и удельной электропроводности матов ПАН-Т (*г*) от температуры карбонизации

гетероцикле на базальной поверхности графенового листа), либо к аминной форме (азот в шестичленном гетероцикле на боковой грани графенового листа, связанный с атомом водорода) [27].

Концентрация атомов кислорода должна быть близка к концентрации C3, что подтверждается экспериментальными данными. Концентрация C1 связана с содержанием неэлектропроводной углеродной фазы и снижается при увеличении температуры карбонизации, что, в свою очередь, приводит к увеличению электропроводности (см. рис. 2, *г*). С ростом температуры наблюдается снижение общей концентрации азота и рост отношения N2/N1: от ~1 при 600 °C до ~4.7 при 1050 °C. Относительное обеднение поверхности N1 и обогащение N2 можно объяснить, согласно [27], меньшей устойчивостью азота в краевых положениях (пиридиновая форма) по сравнению с азотом в центральных положениях

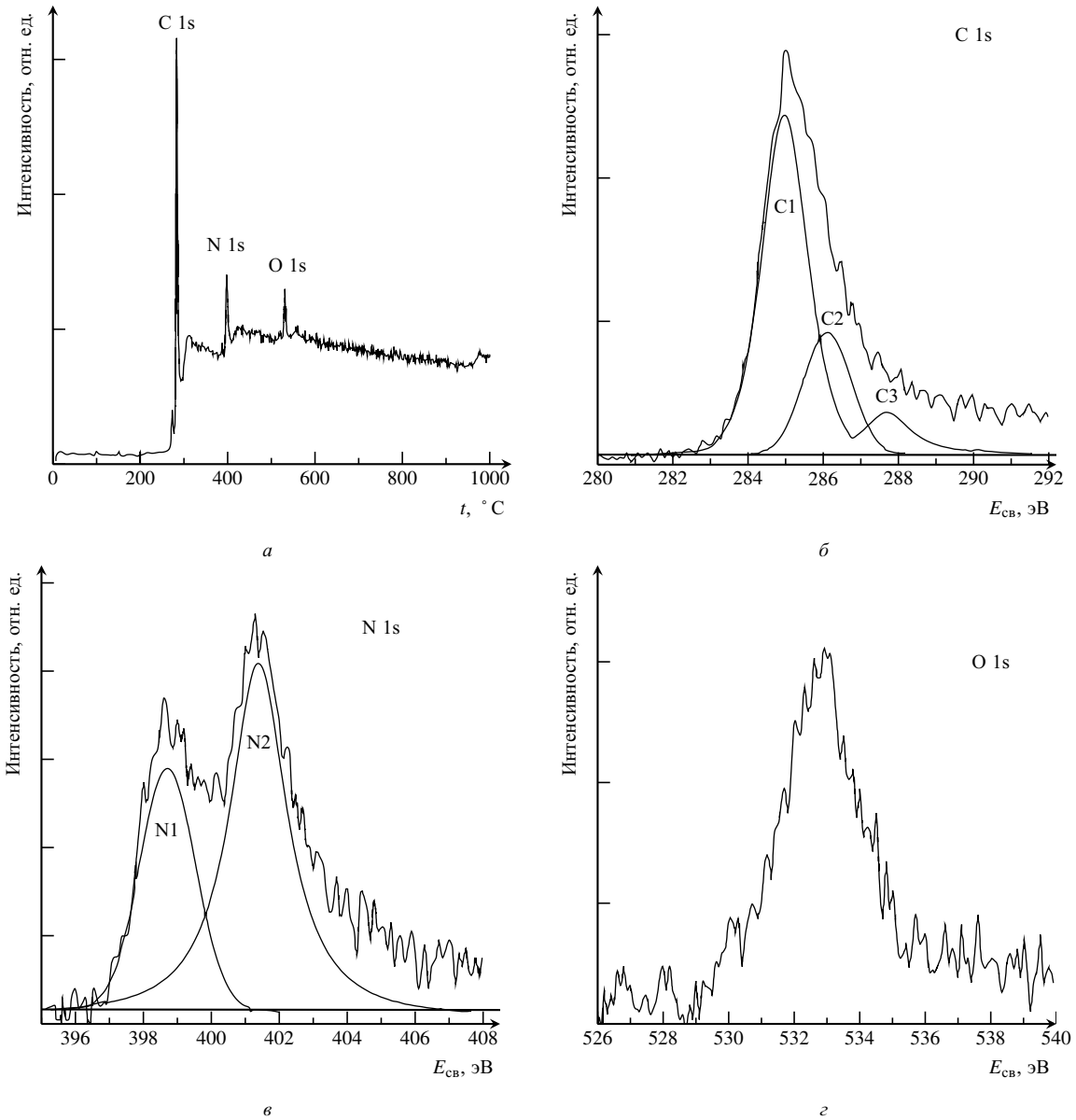


Рис. 3. РФЭ-спектр ПАН-900: *а* — обзорный спектр; *б* — линия C 1s; *в* — линия N 1s; *г* — линия O1s

(графитовая форма). Из сопоставления концентрации N1 + N2 с величиной C2 видно, что рост температуры карбонизации сопровождается снижением интенсивности связей -C=N- и увеличением интенсивности -C=C-.

Импедансная спектроскопия. Исследование ПАН-900 в сернокислом электролите методом импедансной спектроскопии проводили в широком диапазоне потенциалов от −0.8 В до 0.0 В с шагом 0.1 В. Спектры импеданса, представленные в виде диаграммы Найквиста (рис. 4), имеют вид, внешне напоминающий спектры традиционных углеродных материалов (саж, активированных углей, др.). Как правило, для достаточно тонких углеродных электродов с высокоразвитой поверхностью спектры хорошо описываются эквивалентной схемой типа $R_s(\mathrm{CPE}_f(R_f))(\mathrm{CPE}_{dl}(R_{ct}Z_W))$ [30]. В растворах кислот, обладающих высокой электропроводностью, членом $(\mathrm{CPE}_f(R_f))$ можно пренебречь, а член $(\mathrm{CPE}_{dl}(R_{ct}Z_W))$ может быть упрощён до $C_{dl}Z_W$. Возможность такого упрощения основана на предположении, что ёмкость заряжения двойного слоя не шунтируется сопротивлением переноса заряда, а скорость перестройки двойного слоя очень высока и почти не влияет на импеданс высокочастотной области. Однако в случае ПАН-900 (несмотря на внешнюю схожесть спектров с традиционными углеродными электродами) такие схемы не позво-

Таблица 2

Результаты РФЭС для матов ПАН-Т

Образец	Линия	$E_{св}$, эВ	Обозначение	c, ат.%	c_{Σ}, ат.%	Форма
ПАН-600	C 1s	287.2	C3	4.19	80.84	Карбонилы или хиноны –C=O
		286.2	C2	11.52		sp^2 –C=C–; –C=N–
		285.0	C1	65.13		sp^3 –C–C–
	N 1s	400.8	N2	6.94	13.96	Графитовая или аминная форма
		398.8	N1	7.02		Пиридиновая форма
	O 1s	531.8	–	5.2	5.2	Карбонилы или хиноны –C=O
ПАН-900	C 1s	287.4	C3	5.78	85.49	То же
		286.4	C2	19.88		
		285.1	C1	60.53		
	N 1s	401.4	N2	6.49	9.95	
		398.7	N1	3.46		
	O 1s	532.9	–	4.56	4.56	
ПАН-1050	C 1s	291.1	C4	4.65	88.68	π–π*-взаимодействием бензольных колец
		288.0	C3	6.8		Карбонилы или хиноны –C=O
		286.3	C2	21.96		sp^2 –C=C–; –C=N–
		285.0	C1	55.27		sp^3 –C–C–
	N 1s	401.6	N2	3.86	4.69	Графитовая или аминная форма
		398.9	N1	0.83		Пиридиновая форма
	O 1s	532.6	–	6.64	6.64	Карбонилы или хиноны –C=O

ляют надёжно описывать спектры импеданса. Анализ данных импедансной спектроскопии позволил подобрать эквивалентную схему, которая с высокой точностью описывает экспериментальные спектры в широком интервале частот и потенциалов (рис. 5). Важным преимуществом схемы является отсутствие формальных элементов (CPE), что позволяет дать достаточно определённую трактовку физического смысла элементов и разделить ёмкостную составляющую по частотному признаку. Исходя из предположения о внутренней электроактивности ПАН-900, элементы схемы определяют следующее: R_1 включает в себя сопротивление электролита, электронные и контактные сопротивления токоотводов; R_2 — сопротивление переноса заряда через межфазную границу; C_1 — ёмкость высокочастотных процессов (заряжения межфазной границы); C_2 — ёмкость низкочастотных процессов (заряжение твёрдой фазы пирополимера); элемент Варбурга W определяет частотную распределённость ёмкости C_2 (значения элементов приведены в табл. 3). Как было показано выше, величины удельных ёмкостей для активированных электродов на основе ПАН с высокоразвитой поверхностью лежат в интервале от ~300 до

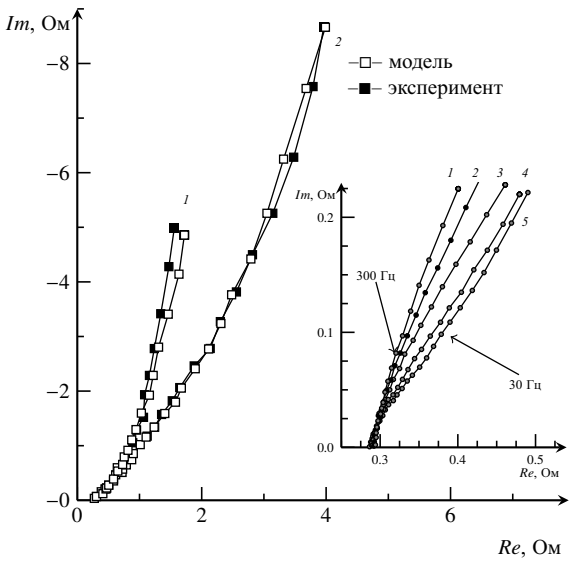


Рис. 4. Экспериментальные и модельные спектры импеданса (диаграмма Найквиста) в интервале частот от 10 кГц до 0.1 Гц для электрода ПАН-900 с массой 2.1 мг в растворе 0.5М H_2SO_4 при потенциалах: *1* — –0.4 В; *2* — 0.1 В. На вставке высокочастотная область спектров для разных потенциалов: *1* — 0.3 В; *2* — 0.2 В; *3* — 0.1 В; *4* — –0.2 В; *5* — –0.5 В

~400 Ф/г [12–14]. В нашем случае для неактивированного ПАН-900 с низкой удельной поверхно-

Таблица 3

Величины элементов эквивалентной схемы ПАН-900 в 0.5 М H_2SO_4 для различных потенциалов. Масса электрода 2.1 мг

U, В	R_1, Ом	R_2, Ом	C_1, Ф	C_2, Ф	W
–0.5	0.280	0.050	0.070	0.46	0.66
–0.4	0.280	0.050	0.087	0.46	0.66
–0.3	0.280	0.060	0.100	0.44	0.60
–0.2	0.280	0.060	0.120	0.42	0.51
–0.1	0.275	0.068	0.190	0.39	0.40
0	0.268	0.117	0.330	0.35	0.32
0.1	0.266	0.388	0.430	0.30	0.27
0.2	0.256	0.885	0.150	0.23	0.22
0.3	0.248	1.830	0.080	0.16	0.18

стью достигнуты величины ёмкости, превышающие 200 Ф/г, что не может быть объяснено только с позиции заряжения межфазной границы. На рис. 6 показаны зависимости величин элементов C_1, R_2 и W (схема 1) от потенциала электрода. Наиболее интересным является экстремальный характер зависимости ёмкости C_1, проходящей через несимметричный максимум с величиной, в несколько раз превышающей среднюю величину C_1. Спад ёмкости при смещении потенциала в положительную область имеет выраженную связь с ростом сопротивления R_2. Форма максимума высокочастотной ёмкости C_1 для ПАН-900 оказывается близкой с формой низкочастотной ёмкости, наблюдаемой для активированной углеродной ткани, длительное время выдержанной в растворе серной кислоты [31].

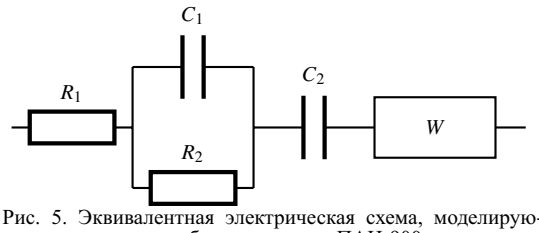


Рис. 5. Эквивалентная электрическая схема, моделирующая работу электрода ПАН-900

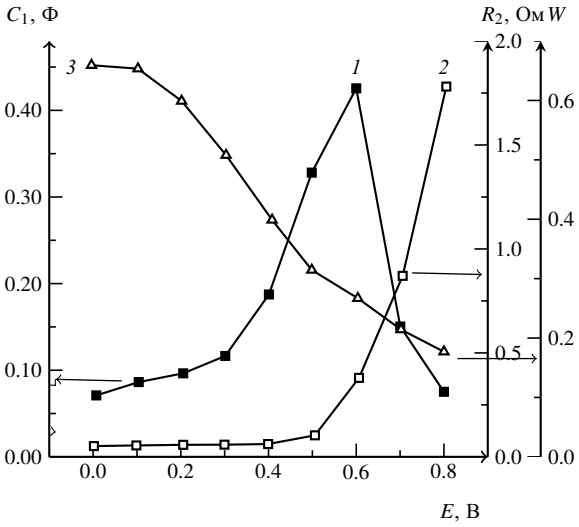


Рис. 6. Зависимость значений C_1 (*1*), W (*2*) и R_2 (*3*), рассчитанных по эквивалентной схеме (см. рис. 5), от потенциала

На рис. 7 показано сравнение поляризационной ёмкости (из данных циклической вольтамперометрии) и расчётных обратимых ёмкостей (из данных импедансометрии). Для удобства сравнения величины ёмкости отложены в анодную и катодную стороны, что не противоречит физическому смыслу, поскольку принцип измерения импеданса основан на анодно-катодной поляризации электрода. Кривая *2* (см. рис. 7) получена расчётом ёмкости C для частоты $f = 0.1$ Гц по уравнению $Z = (fC)^{-1}$, где Z — мнимая составляющая импеданса. Ёмкость на кривой *3* (см. рис. 3) соответствует величине обратимой ёмкости C_2, рассчитанной для схемы 1. Сравнение ёмкостных характеристик, полученных разными методами, показывает, что поляризационная ёмкость (кривая *1*, рис. 7) близка к величине обратимой низкочастотной ёмкости C_2 (кривая *3*, рис. 7). В нашем случае величина обратимой ёмкости, рассчитанной по уравнению $Z = (fC)^{-1}$, значительно возрастает при снижении частоты f. Как видно из сравнения кривых *2* и *3* (см. рис. 7), ёмкость, реализуемая при частоте

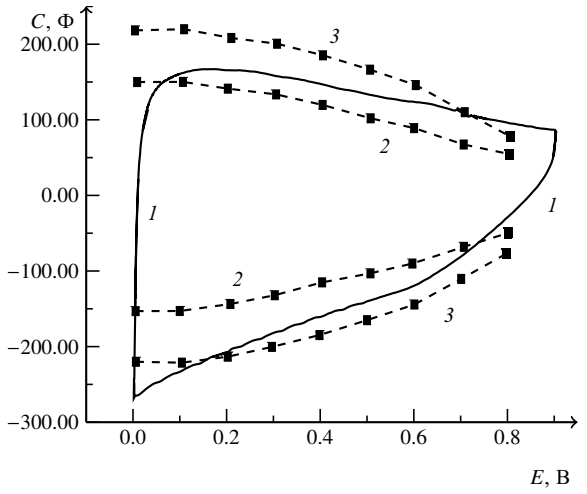


Рис. 7. Ёмкостные (вольтфарадные) зависимости для электрода ПАН-900 с массой 2.1 мг в растворе 0.5М H_2SO_4, полученные разными методами: *1* — из данных ЦВА при скорости развёртки 5 мВ/с; *2* — из данных импеданса при частоте 0.1 Гц; *3* — ёмкость $C2$ (см. табл. 2), рассчитанная по эквивалентной схеме (см. рис. 5)

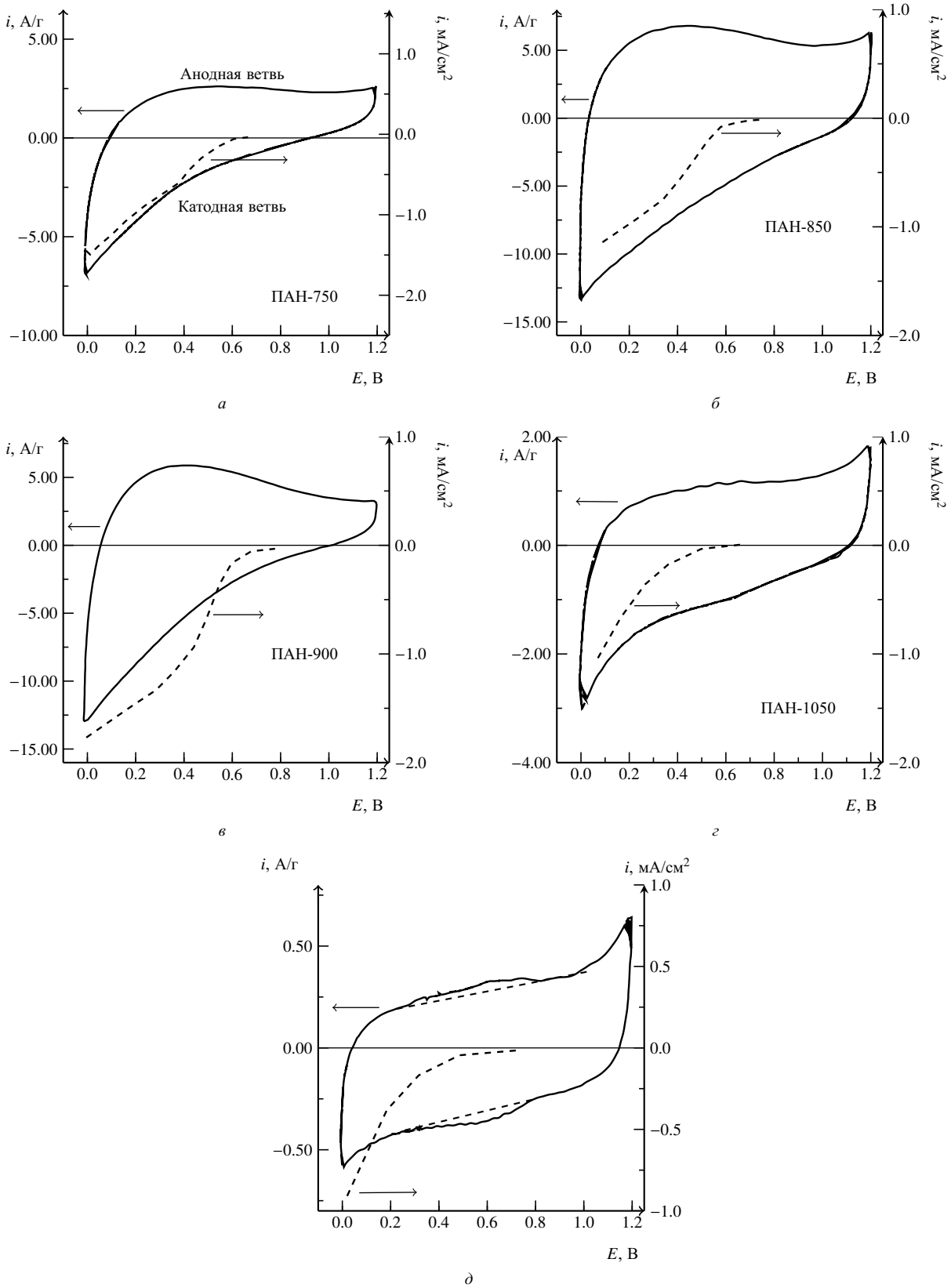


Рис. 8. ЦВА и поляризационные кривые восстановления O_2 на ПАН-750 (*а*); ПАН-850 (*б*); ПАН-900 (*в*); ПАН-1050 (*г*); ПАН-1200 (*д*). Условия измерения ЦВА: 0.5М H_2SO_4, Ar, 100 мВ/с, 60°С. Условия измерения поляризационных кривых восстановления O_2: ВДЭ, 0.5М H_2SO_4, O_2, 1 мВ/с, 60°С, 660 об/мин. Загрузка 200 мкг/см^2

0.1 Гц, оказывается в 1.5 раза ниже предельно достижимой ёмкости, определяемой величиной C_2. Наиболее рациональным объяснением такого поведения ПАН-900 является предположение о связи низкочастотной ёмкости с твёрдофазной диффузией допирующего противоиона. По всей видимости, основным фактором, оказывающим влияние на снижение ёмкости C_2 в области положительных потенциалов, является потеря электропроводности твёрдой фазы, определяемой концентрацией носителей заряда.

Циклическая вольтамперометрия. Из рис. 8, *а*, *б* следует, что рост температуры пиролиза (от 600 до ~850 °C) сопровождается увеличением тока, измеряемого методом циклической вольтамперометрии. Это визуально легко проследить по выбранным масштабам токовой оси. Дальнейший рост температуры (от 900 до 1200 °C) приводит к снижению измеряемого тока (рис. 8, *в*, *г*). При повышении температуры синтеза до 1200 °C (рис. 8, *д*) обратимость ЦВА увеличивается, и кривые по характеру приближаются к форме ЦВА традиционных углеродных материалов [32]. На циклической вольтамперограмме ПАН-1200 видны пологие обратимые максимумы, появление которых обычно связывают с наличием на поверхности кислородсодержащих функциональных групп [32]. На рис. 9 приведена зависимость удельного массового количества электричества q, рассчитанного по формуле $q = \frac{1}{2}\frac{\int_0^{1.2} IdE}{\nu}$ в интервале потенциалов 0–1.2 В (о. в. э.), от температуры карбонизации для ПАН-Т в кислом электролите.

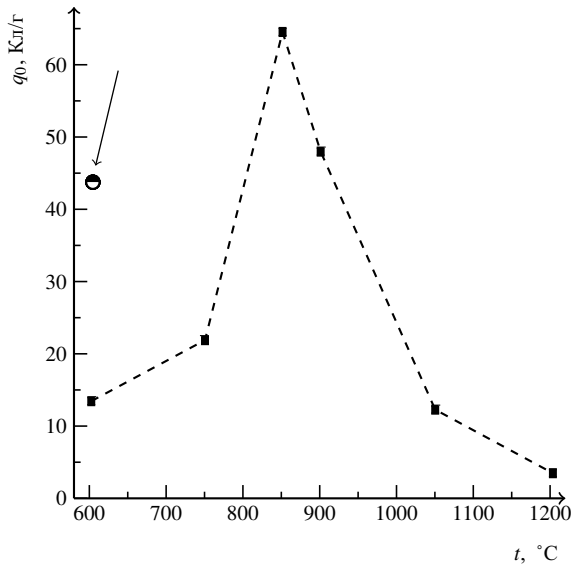


Рис. 9. Зависимость усреднённых значений количества электричества q на ПАН-Т от температуры карбонизации. ВДЭ, 0.5М H_2SO_4, Ar, 100 мВ/с, 60 °C. Стрелкой указано значение q для смеси ПАН-600 + 20 мас.% Vulcan XC72

Из рисунка следует, что для получения наиболее высоких ёмкостных характеристик пиролиз ПАН следует проводить при температуре ниже 900 °C, предпочтительно при 850–900 °C.

Циклические вольтамперограммы на образцах ПАН-600, ПАН-750, ПАН-850 и ПАН-900 имеют вид (см. рис. 8, *а–в*), отличающийся сильной зависимостью поляризационной ёмкости от потенциала и общей асимметрией, не характерной для традиционных углеродных материалов в кислых электролитах. Eliad с соавторами [33] получили аналогичную зависимость *i-E* в сернокислом электролите на углеродных волокнах на основе целлюлозы. Авторы объясняют это стерической затруднённостью хемосорбции объёмных (по сравнению с H^+) анионов в микропорах углеродных материалов при потенциалах, положительнее п. н. з. Схожий характер кривых наблюдали M. Kawaguchi с соавторами [34] на продуктах пиролиза производных тетраазанафталена в кислом электролите, N. Gavrilov с соавторами [15] на пирополимерах полианилина в щелочном электролите. Авторы предполагают, что форма ЦВА определяется псевдоёмкостными свойствами азотсодержащих функциональных групп, а не стерическим фактором. M. Kawaguchi с соавторами [34] предложили схему возможного фарадеевского (псевдоёмкостного) процесса протонирования пиридинового азота. Полагаем также, что в нашем случае стерический фактор не должен оказывать значительного влияния на характер заряжения, поскольку, как неоднократно показано в литературе [12, 14, 35], общая удельная поверхность неактивированных карбонизованных пирополимеров (именно к таким материалам относятся образцы ПАН-Т) мала вследствие низкого вклада микропор.

Температура карбонизации, оптимальная с точки зрения каталитической активности и поляризационной ёмкости матов ПАН-Т, лежит в интервале 850–900 °C. Для того чтобы понять причину появления оптимальной температуры, следует обратиться к структурным данным. Из рис. 2, *г* видно, что удельная электропроводность непрерывно растёт с ростом температуры от 600 до 2800 °C. Также непрерывно по мере увеличения температуры возрастают степень упорядоченности и размеры кристаллитов в углеродном материале (по данным Рамановской спектроскопии). Содержание азота в ПАН-Т имеет обратную зависимость: рост температуры, как видно из рис. 2, *а*, приводит к постепенному и непрерывному снижению концентрации азота как в объёме, так и на поверхности ПАН-Т.

По-видимому, температурный интервал 850–900 °C является компромиссным между величиной

удельной электропроводности и степенью разупорядоченности, с одной стороны, и содержанием азота, с другой. Однако здесь нужно отметить, что каталитические и ёмкостные свойства полупроводниковых пирополимеров типа ПАН-Т следует объяснять не столько химическими или геометрическими факторами, сколько электрофизическими свойствами образующегося твёрдого тела. С этой точки зрения зависимость ёмкости от потенциала в первую очередь определяется концентрацией электронов проводимости, в случае ПАН-Т снижающейся при смещении потенциала в положительную область. Такой характер электрохимического поведения показывает сходство данной группы материалов с проводящими полимерами [36].

ВДЭ. Исследование каталитической активности образцов ПАН-Т представляет интерес с точки зрения разработки неметаллических катализаторов, допированных азотом. Из рис. 8, *а–д* видно, что потенциал начала восстановления O_2 для ПАН-600, ПАН-750, ПАН-850, ПАН-900, ПАН-1050 и ПАН-1200 составляет 0.63, 0.67; 0.74; 0.77; 0.65 и 0.7 В соответственно. Значения потенциала начала восстановления близки к величине равновесного потенциала реакции $O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2O_2$, а для наиболее активных образцов (ПАН-850, ПАН-900) потенциал смещён в положительную сторону. По-видимому, на ПАН-850 и ПАН-900 начинает протекать также реакция до воды $O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$ с преобладанием реакции до H_2O_2. Ниже на примере ПАН-900 в кислом электролите с помощью метода ВДЭК показано, что выход H_2O_2 ниже 100%.

Каталитическая активность ПАН-Т в реакции восстановления O_2 в растворе 0.5М H_2SO_4, определённая для двух значений потенциала (0.45 и 0.6 В о. в. э.), в зависимости от температуры обработки проходит через максимум при ~900 °С, как показано на рис. 10.

ВДЭК. Композитные катализаторы К1 и К2 были синтезированы при температуре 900 °С, обеспечивающей максимальную каталитическую активность и поляризационную ёмкость матов ПАН-Т. Однако следует отметить, что эта температура может не являться оптимальной для образцов К1 и К2. Электрокаталитические свойства К1 и К2 были исследованы методом ВДЭК в растворах 0.5М H_2SO_4 и 1М КОН. Полученные результаты представлены на рис. 11 и 12.

На рис. 11 показаны поляризационные кривые восстановления O_2 (I_D) на ПАН-900, К1 и К2 в 0.5М H_2SO_4 при скорости вращения электрода 150 об./мин. Предельный диффузионный ток $I^d_{\lim}$, рассчитанный по уравнению Левича для $n = 4$,

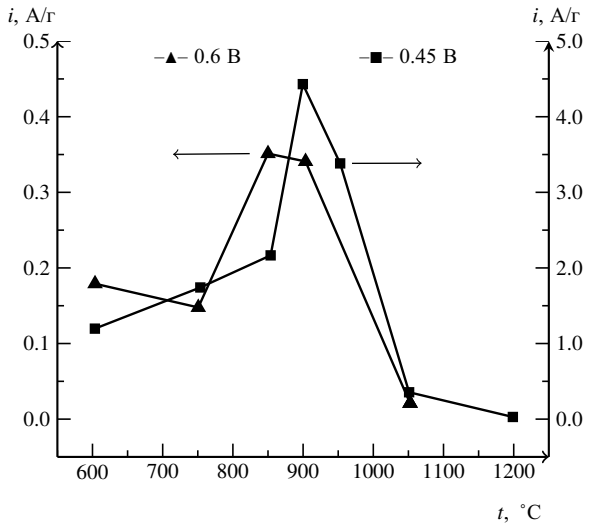


Рис. 10. Зависимость каталитической активности в реакции восстановления O_2 на ПАН-Т от температуры карбонизации. ВДЭ, 0.5М H_2SO_4, O_2, 60 °С

при этой скорости вращения равен 1.3 мА/см^2. Эта величина обозначена на рис. 11 штриховой линией. На положительной полуоси ординат отложены значения токов окисления H_2O_2 (I_R) на кольцевом электроде, отнесённые к значению коэффициента эффективности $N = 0.25$ и площади поверхности дискового электрода (0.2 см^2). Величина I_R/N отражает величину тока, расходуемого на окисление всего H_2O_2, образующегося в единицу времени. Деление I_R/N на площадь дискового электрода является формальной операцией приведения значения токов к единым координатам — мА на 1 см^2 геометрической поверхности диска.

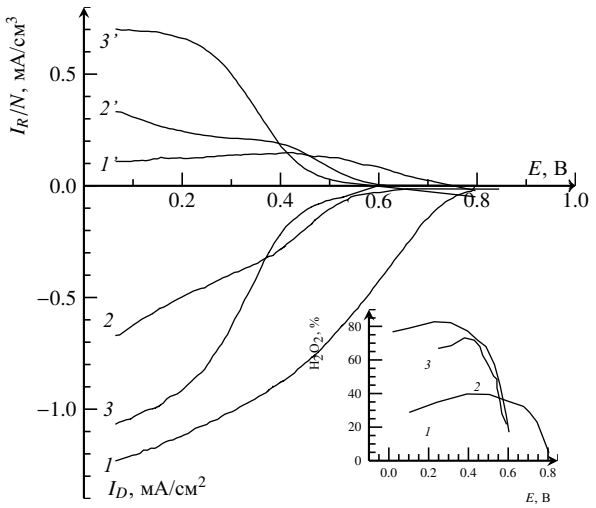


Рис. 11. Поляризационные кривые восстановления O_2 на дисковом электроде (I_D) и токи окисления образовавшегося H_2O_2 на платиновом кольце (I_R). *1*, *1'* — 38 мас.%ПАН-900 + 2 мас.%Fe/сажа (К2); *2*, *2'* — ПАН-900; *3*, *3'* — 40 мас.%ПАН-900/сажа (К1). ВДЭК, 0.5М H_2SO_4, O_2, 1 мВ/с, 25 °С, 150 об./мин, загрузка 200 мкг/см^2. На вставке зависимость выхода H_2O_2 от потенциала электрода для тех же материалов

В случае, если реакция восстановления O_2 протекала без образования H_2O_2, значение I_R/N было бы близко к нулю во всей области потенциалов, а значение I_D было бы равно $I^d_{\lim}$ для n=4 в диффузионной области потенциалов. С другой стороны, если бы реакция протекала только через образование H_2O_2 (без дальнейших превращений), то значения I_R/N и I_D были бы равны во всей области потенциалов. Из рис. 11 видно, что на всех трёх образцах (ПАН-900, К1, К2) I_R/N ниже I_D, а I_D ниже $I^d_{\lim}$ в диффузионной области, т. е. реакция восстановления O_2 протекает по параллельно-последовательному механизму [37].

Сравнение кривых *2* (*2'*) и *3* (*3'*) на рис. 11 в кинетической области потенциалов показывает, что переход от ПАН-900 к композиту К1 приводит к незначительному снижению удельной каталитической активности, отнесённой к массе катализатора: от 1.2 до 0.8 А/г при потенциале 0.45 В (о. в. э.). Однако при пересчёте на массу продукта пиролиза ПАН активность К1 при том же потенциале оказывается выше, чем для ПАН-900 (3.6 против 2.5 А/г). Отличие величины каталитической активности ПАН-900, полученной на рис. 11 (1.2 А/г) от приведённой на рис. 10 (3.3 А/г), связано с проведением измерений при разных температурах. Площадка предельного тока на К1 носит диффузионный характер. Величины I_D и соответственно I_R на катализаторе зависят от скорости вращения электрода в отличие от ПАН-900. Появление плато предельного тока на ПАН-900, вероятно, связано с тем, что скорость реакции ограничена числом доступных активных центров.

Сопоставление кривых *1* и *3* рис. 11 показывает, что введение в состав композита К2 двух мас.% Fe приводит к значительному смещению поляризационных кривых в сторону положительных потенциалов. Восстановление O_2 на катализаторе К2 начинается при потенциале ~0.85 В (о. в. э.). Если для ПАН-900 и К1 выход H_2O_2 достигает 80% (см. вставку рис. 11), то в случае К2 резко возрастает селективность реакции в отношении прямой реакции с образованием воды, и выход H_2O_2 снижается до 40%. Измерения были проведены при количестве катализатора 200 мкг/см^2. Из литературных [38], а также наших собственных данных [21] известно, что для неплатиновых катализаторов выход H_2O_2 снижается при увеличении количества и толщины слоя катализатора. Активность катализатора составляет ~0.5–0.8 А/г при 0.8 В (или ~1.4–1.8 А/г при 0.76 В). Эти данные показывают эволюцию каталитической активности при пошаговом переходе от грубодисперсных волоконных материалов к высокодисперсным композитам.

На рис. 12 приведены поляризационные кривые восстановления O_2 на ПАН-900, саже Ketjenblack EC-300, композитах К1 и К2, а также соответствующие токи окисления H_2O_2, полученные в 1М КОН. Графики построены в таких же координатах, что и рис. 11. Штриховыми линиями на рис. 12 показаны величины предельного диффузионного тока при переносе двух (1.2 мА/см^2) и четырёх (2.4 мА/см^2) электронов. Кривые *1* и *1'* измерены на К2 методом ВДЭК. Кривые *2–4* измерены методом ВДЭ, а штриховые кривые *2'–4'* схематичны, первая полуволна получена умножением I_D на коэффициент эффективности N. Подобный приём является правомерным, поскольку из литературных данных по углеродным материалам известно [39], что в области первой поляризационной волны реакция восстановления O_2 в сильно щелочных электролитах протекает по последовательному механизму через образование H_2O_2. Из данных ВДЭ на рис. 12 (кривые *2–4*) видно — такой механизм справедлив для ПАН-900, сажи и композита К1, о чём свидетельствует формальный признак — появление двух полуволн, высота которых равна половине предельного диффузионного тока для n=4, а также равенство значений I_R/N и I_D в области первой полуволны. Поляризационная кривая, измеренная на ПАН-900

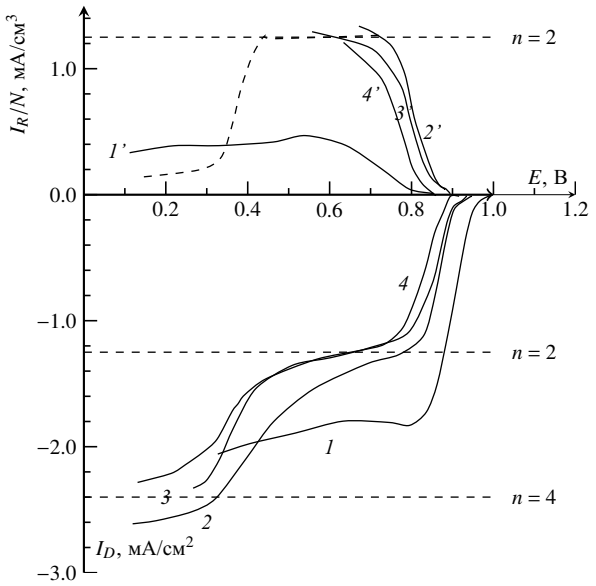


Рис. 12. Поляризационные кривые восстановления O_2 на дисковом электроде (I_D) и токи окисления образовавшегося H_2O_2 на платиновом кольце (I_R) для *1*, *1'* — композита 38 мас.%ПАН-900+2 мас.%Fe/сажа (К2), *2*, *2'* — композита 40 мас.%ПАН-900/сажа (К1), *3*, *3'* — сажи Ketjenblack EC-600, *4*, *4'* — ПАН-900. ВДЭК, 1М КОН, O_2, 1 мВ/с, 25 °С, 660 об./мин, загрузка 200 мкг/см^2. Штриховыми линиями (кривые *2'–4'*) схематично показаны токи окисления H_2O_2. Для удобства I_D и I_R приведены в мА на 1см^2 геометрической поверхности дискового электрода

(кривая *4*) практически описывает контуры поляризационной кривой, полученной на подложке — вращающемся дисковом электроде из углеситалла с рабочей площадью 0.125 см^2. Таким образом, группа катализаторов ПАН-Т неактивна в реакции восстановления O_2 в растворе 1М KOH. Низкая активность неметаллических углеродных волокон на основе ПАН была также отмечена в работе B. Jeong с соавторами [10]. Среди исследованных материалов только композит К2 имеет высокую каталитическую активность (до 3 А/г при потенциале 0.98 В о. в. э.) и селективен в отношении прямой реакции восстановления O_2 до H_2O в 1М KOH. При количестве катализатора 200 мкг/см^2 выход H_2O_2 на композите К2 достигает 40%.

Эффект допирования серной кислотой. На рис. 13 приведены ЦВА, измеренные в двухэлектродной (конденсаторной) ячейке на образце ПАН-900 в растворе 5М H_2SO_4. Как видно из рисунка, в зависимости от времени выдержки образца ПАН-900 в составе электрохимической группы собранного конденсатора происходит изменение формы ЦВА. Изменение выражено в значительном росте ёмкости и общем повышении обратимости кривых. Скорость и глубина таких изменений зависит от концентрации электролита. Если для 0.5М H_2SO_4 заметные изменения наблюдаются только через 2–3 суток, то для 5М H_2SO_4 изменения ЦВА стабилизируются уже за первые 15–20 часов. Полагаем, что наблюдаемый эффект связан с допированием ПАН-900 серной кислотой, приводящим к росту электропроводности. Это позволяет сделать предположение об электрохимической активности объёма твёрдой фазы ПАН-900.

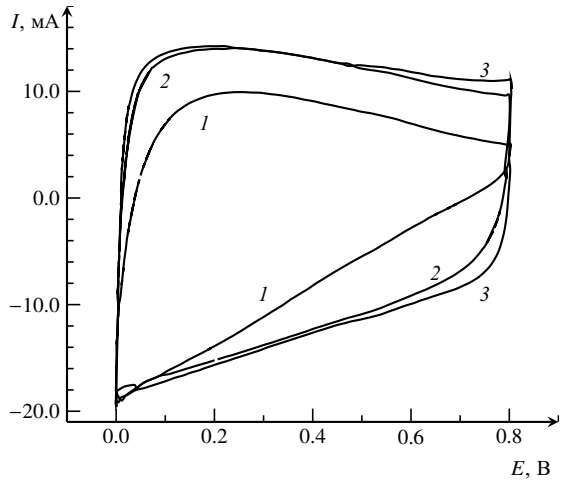


Рис. 13. Циклические вольтамперограммы для электрода ПАН-900 с массой 4 мг в растворе 5М H_2SO_4 при скорости развёртки 20 мВ/с для разных времён выдержки в электролите: *1* — час после сборки ячейки; *2* — 18 ч после сборки ячейки; *3* — 42 ч после сборки ячейки

Введение электропроводной добавки. Среди исследованных материалов ПАН-600 обладает наименьшей удельной электропроводностью (см. рис. 2, *г*). В то время как в области температур 750–1200 °С удельная электропроводность матов ПАН-Т растёт в интервале от 2 до 35 См/см (см. рис. 2, *г*), электропроводность матов ПАН-600 не превышает 2 мСм/см. Столь низкая электропроводность обусловливает появление эффекта, наблюдаемого на рис. 14.

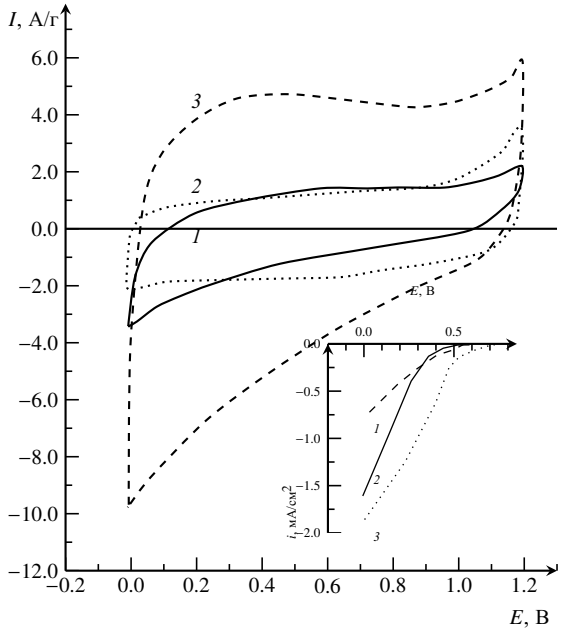


Рис. 14. ЦВА на: *1* — ПАН-600 (300 мкг/см^2), *2* — саже Vulcan XC72 (100 мкг/см^2) и *3* — смеси ПАН-600 (300 мкг/см^2) и сажи Vulcan XC72 (60 мкг/см^2). 0.5М H_2SO_4, Ar, 100 мВ/с, 60°С. Отношение масс ПАН-600/Vulcan XC72 в смеси 5/1. Вставка — поляризационные кривые восстановления O_2 на тех же материалах. ВДЭ, 0.5М H_2SO_4, O_2, 1 мВ/с, 60°С, 660 об./мин

Рис. 14 иллюстрирует изменение электрохимических свойств ПАН-600 при введении электропроводной добавки сажи Vulcan XC72 с удельной электропроводностью ~5 См/см [40]. Ёмкость и каталитическая активность ПАН-600 неаддитивно возрастают при введении в смесь сажи. На рис. 14 видно, что токи, измеренные на смеси ПАН-600 + XC72, более чем в 2–2.5 раза выше, чем на ПАН-600 и XC72 по отдельности. На рис. 9 показано (указано стрелками), что количество электричества, расходуемое на заряжение смеси ПАН-600 + 20 мас.%XC72 и отнесённое на единицу массы ПАН-600 (~37 Ф/г), в 2–3 раза выше, чем поляризационные ёмкости ПАН-600. Усреднённая величина ёмкости для интервала потенциалов 0–1.2 В для ПАН-600 составляет ~11 Ф/г; для сажи XC72 — ~15 Ф/г. Добавление сажи приводит к снижению перенапряжения реакции восстановления O_2 в 0.5М H_2SO_4 на 50–150 мВ

(в зависимости от потенциала), при этом каталитическая активность ПАН-600 при 0.6 В возрастает более чем в семь раз (от 0.03 до 0.26 А/г). Отчасти наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что ПАН-600, являясь полупроводником, как и весь ряд ПАН-Т [41], содержит электропроводные области полисопряжения, изолированные непроводящими участками (не гомогенная проводимость). Введение высокодисперсной электропроводной добавки обеспечивает электрический контакт областей полисопряжения, снимая ограничения по электропроводности. Следует отметить, что для других образцов ПАН-Т введение в суспензию сажи не приводит к заметному изменению ЦВА и поляризационных кривых восстановления O_2.

Гальваностатическая поляризация (заряд-разряд) ПАН-900. На рис. 15, *а*, *б* показаны гальваностатические кривые заряд-разрядного цикла ПАН-900 в области потенциалов работы отрицательного электрода. Одним из наиболее важных параметров работы ЭХК является его энергетическая эффективность (КПД), которая рассчитывается из отношения зарядных и разрядных энергий конденсатора (или отдельного электрода). Основными факторами, определяющими энергетический КПД двойнослойного ЭХК, являются омические и поляризационные потери. Однако для реальных систем, включающих в себя псевдоёмкостную составляющую, необходимо учитывать степень обратимости процессов, определяющих заряжение электрода.

Для отрицательного электрода ПАН-900 наблюдается высокий энергетический КПД (рис. 15), позволяющий рассматривать такой тип электродных материалов как альтернативу традиционным двойнослойным электродам (активированный уголь и др.).

Энерго-мощностные характеристики перезаряжаемых химических источников тока чаще всего представляют в виде диаграммы Рагоне как зависимость удельной мощности от удельной энергии. Поскольку в условиях исследования отдельного электрода отсутствует возможность относить измеряемые характеристики к массе готового изделия, нами построена диаграмма, отнесённая к массе сухого электрода (рис. 16). Такой подход оправдан тем, что оптимизация современных ЭХК требует индивидуального подхода при выборе отдельных электродов. Систематизация подобной информации об электродных материалах позволяет прогнозировать энерго-мощностные характеристики ЭХК на стадии разработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённой работы можно сделать следующие выводы.

Температура пиролиза полиакрилонитрила является одним из важнейших факторов, определяющих состав, электропроводность и, как следствие, электрохимические свойства получаемых пирополи-

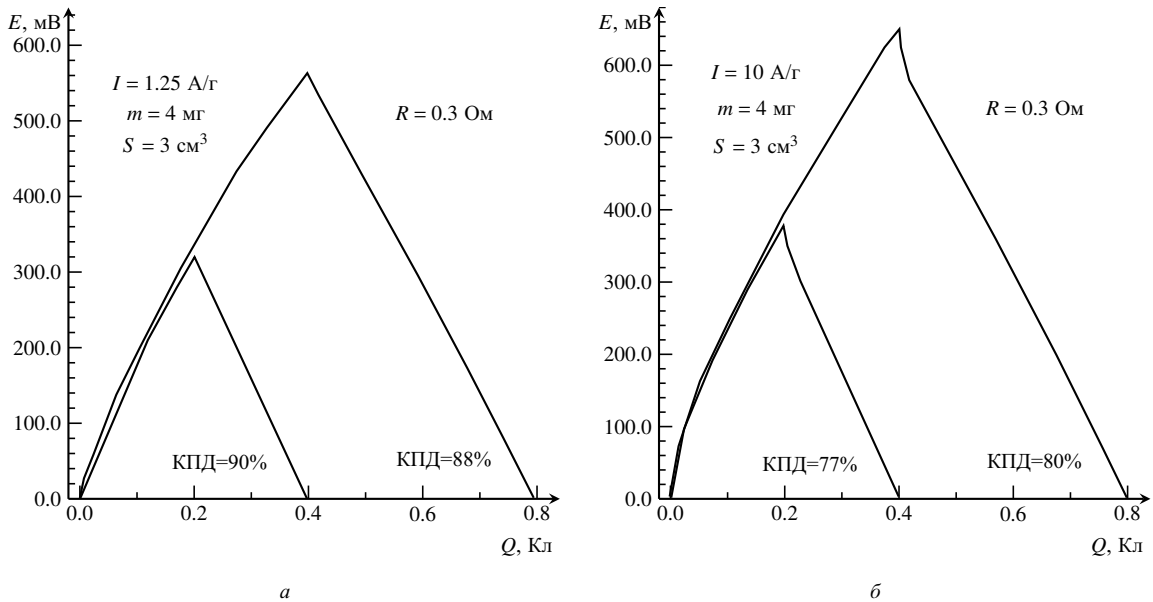


Рис. 15. Заряд-разрядная гальваностатическая поляризация электрода ПАН-900 в растворе 5 М H_2SO_4 при воспроизводимом циклировании ячейки для разной глубины поляризации и плотности тока. Характерные времена полного цикла: *а* — 5 и 10 с; *б* — 40 и 80 с. Потенциалы приведены относительно угольного противоэлектрода

меров. Найдена оптимальная температура пиролиза (750–950 °C), соответствующая максимуму поляризационной ёмкости и каталитической активности пирополимера.

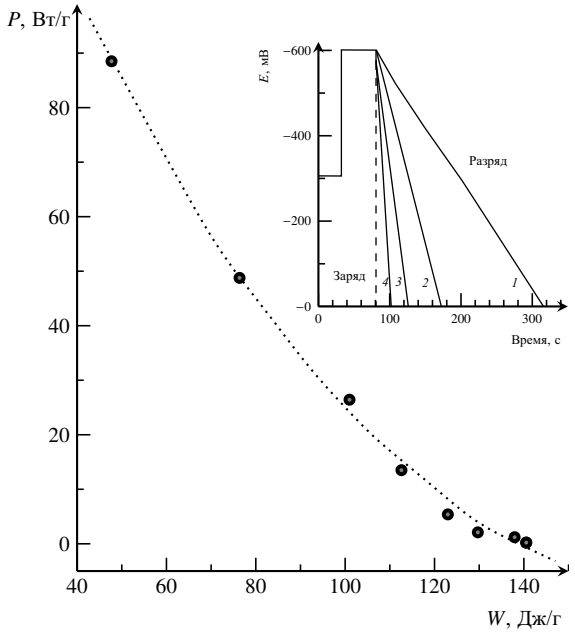


Рис. 16. Диаграмма Рагоне для электрода ПАН-900 в растворе 5М H_2SO_4. На вкладке показан принцип измерения энергомощностных характеристик при разных плотностях разрядного тока: *1* — 0.5 А/г; *2* — 1.25 А/г; *3* — 2.5 А/г; *4* — 5 А/г. Потенциалы приведены относительно угольного противоэлектрода

Синтез широкого температурного ряда пирополимеров позволил подтвердить необходимость и достаточность присутствия азота для формирования активных центров реакции восстановления O_2 до H_2O_2 с участием двух электронов в кислом электролите. В данной работе приведены экспериментальные данные, служащие дополнительным подтверждением того факта, что синтез высокоактивных катализаторов, селективных в отношении четырёхэлектронного процесса восстановления O_2 до H_2O (или OH^- в случае щелочного электролита), требует обязательного использования металлсодержащего прекурсора.

Обнаружена корреляция ёмкостных и каталитических свойств, определяемая количеством конденсированных гетероциклических углерод-азотных связей и долей электропроводных областей полисопряжения.

Показана зависимость поляризационной ёмкости пирополимеров ПАН от потенциала электрода в кислом электролите. Максимум ёмкости наблюдается при отрицательных потенциалах, что не характерно для традиционных углеродных материалов. Сделано предположение о том, что пиролизованный ПАН относится к электроактивным материалам (к материалам, электрохимические свойства которых определяются свойствами не только поверхности, но также и объёма).

Пиролизованный полиакрилонитрил и композиты на его основе могут быть использованы в качестве электродных материалов для электрохимических конденсаторов и катодов топливных элементов.

Авторы выражают благодарность профессору., доктору химических наук Л. П. Казанскому за проведение измерений рентгеновских фотоэлектронных спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-00317-а, 11-03-12115-офи-м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shindo A.* Studies on graphite fibers. Osaka: Reports of the Government Industrial Research Institute, 1961. Report № 317.

2. Pat. 1110791-A United Kingdom, 161/176 X. The production of carbon fibres / Johnson W., Phillips L. N., Watt W. Publ. 24.04.1968.

3. *Варшавский В. Я.* Углеродные волокна. М.: Изд-во Варшавский, 2007.

4. *Morgan P.* Carbon fibers and their composites. Boca Raton, London; New York, Singapore: Taylor & Francis Group, 2005.

5. *Gupta S., Tryk D., Bae L., Aldred W., Yeager E.* // J. Appl. Electrochem. 1989. Vol. 19. P. 19–27.

6. *Martins Alves M. C., Dodelet J.-P., Guay D., Ladouceur M., Tourillon G.* // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 10898–10905.

7. *Ohms D., Herzog S., Franke R., Neumann V., Wiesener K., Gamburcev S., Kaisheva A., Iliev I.* // J. Power Sources. 1992. Vol. 38. P. 327–334.

8. *Wu J., Higgins D., Chen Z.* // ECS Trans. 2012. Vol. 50. P. 1807–1814.

9. *Wu J., Park H. W., Yu A., Higgins D., Chen Z.* // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 9427–9432.

10. *Jeong B., Uhm S., Lee J.* // ECS Trans. 2010. Vol. 33. P. 1757–1767.

11. *Nakagawa N., Abdelkareem M. A., Takino D., Ishikawa T., Tsujiguchi T.* // ECS Trans. 2011. Vol. 41. P. 2219–2229.

12. *Gourec P., Miousse D., Tran-Van F., Dao L. H.* // J. New Mater. Electrochem. Syst. 1996. Vol. 2. P. 221–226.

13. *Wang K.-P., Teng H.* // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 3218–3225.

14. *Ania C. O., Khomenko V., Raymundo-Pinero E., Parra J. B., Beguin F.* // Adv. Funct. Mater. 2007. Vol. 17. P. 1828–1836.

15. *Gavrilov N., Pasti I. A., Mitric M., Travas-Sejdic J., Citic-Marjanovic G., Mentus S. N.* // J. Power Sources. 2012. Vol. 220. P. 306–316.

16. *Gavrilov N., Pasti I. A., Vujkovic M., Travas-Sejdic J., Citic-Marjanovic G., Mentus S. N.* // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 3915–3927.

17. *Ye S., Vijh A. K., Dao L. H.* // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. L7–9.

18. *Пономарёв И. И., Пономарёв Ив. И., Филатов И. Ю., Филатов Ю. Н., Разорёнов Д. Ю., Волкова Ю. А., Жигалина О. М., Жигалина В. Г., Гребенёв В. В., Киселёв Н. А.* // Докл. АН. 2013. Т. 448, № 6. С. 1–5.

19. *Давыдова Е. С., Рычагов А. Ю., Пономарёв Ив. И., Пономарёв И. И.* // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 10. С.1127–1128.

20. *Gulyaev A. I., Rykunov V. A., Tenchurin T.Kh., Filatov Yu. N.* // Plast. Massy. 2009. № 10. P. 29–33.

21. *Давыдова Е. С.* // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 8. С. 1–9.

22. *Рычагов А. Ю., Вольфкович Ю. М.* // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 2. С. 323–331.

23. *Schmidt T. J., Gasteiger H. A.* // Handbook of fuel cells — Fundamental. Technology and Application. West Sussex : John Wiley & Sons, 2003. Vol. 2. P. 316–333.

24. *Borja-Arco E., Jimenez Sandoval O., Escalante-Garcia J., Sanoval-Gonzalez A.* // Intern. J. Hydrog. Energy. 2011. Vol. 36. P. 103–110.

25. *Davis R. E., Horvath G. L., Tobias C. W.* // Electrochim. Acta. 1967. Vol. 112. P. 287–297.

26. *Нефёдов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М : Химия, 1984.

27. *Soto G., Samano E. C., Machorro R., Castillion F. F., Farias M. H., Cota-Araiza L.* // Superficies y Vacío. 2002. Vol. 15. P. 34–39.

28. *Li P., Chen D., Dai Y.-C., Yuan W.-K.* // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 785–796.

29. *Ye S., Vijh A. K., Dao L. H.* // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144, № 1. P. 90–95.

30. *Mendoza-Sanchez B., Rasche B., Nicolosi V., Grant P. S.* // Carbon. 2013. Vol. 52. P. 337–346.

31. *Рычагов А. Ю., Вольфкович Ю. М.* // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 11. С. 1343–1349.

32. *Andreas H. A., Conway B. E.* // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 6510–6520.

33. *Eliad L., Salitra G., Pollak E., Soffer A., Aurbach D.* // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 10615–10623.

34. *Kawaguchi M., Itoh A., Yagi S., Oda H.* // J. Power Sources. 2007. Vol. 172. P. 481–486.

35. *Gouerec P., Talbi H., Miousse D., Tran-Van F., Dao L. H., Lee K. H.* // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. P. A94–A101.

36. *Ofer D., Crook R. M., Wrighton M. S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. P. 7869.

37. *Tarasevich M. R., Sadkowski A., Yeager E.* // Comprehensive treatise of electrochemistry / eds B. E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S. U.M. Khan, R. E. White. New York : Plenum Press, 1983. Vol. 7. P. 301–398.

38. *Biddinger E. J., von Deak D., Singh D., Marsh H., Tan B., Knapke D. S., Ozkan U. S.* // J. Electrochem. Soc. 2011. Vol. 158. P. B402–409.

39. *Tryk D. A., Cabrera C. R., Fudjishima A., Spataru N.* // Fundamental understanding of electrode processes in memory of professor Ernst B. Yeager / eds J. Prakash, D. Chu, D. Scherson, M. Enayetullah, I. Tae Bae. Pennington, New Jersey, 2005. P. 45–57.

40. *Park J. H., Ju Y. W., Park S. H., Jung H. R., Yang K. S., Lee W. J.* // J. Appl. Electrochem. 2009. Vol. 39. P. 1229–1236.

41. *Магрупов М. А.* // Успехи химии. 1981. Т. L., вып. 11. С. 2106–2131.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 3. С. 136–143

УДК 544.65; 621.355.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ СИСТЕМЫ КРЕМНИЙ–АЛЮМИНИЙ–КИСЛОРОД ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, В. Н. Андреев, Д. Ю. Грызлов, А. А. Мироненко[1], А. С. Рудый[1], В. Н. Гусев[1], В. В. Наумов[1]

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Россия
[1]Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова, Россия

E-mail: askundin@mail.ru
Поступила в редакцию 11.09.13 г.

Исследована структура и получены разрядные и зарядные характеристики тонкоплёночных электродов, полученных послойным магнетронным напылением кремния и алюминия в атмосфере с небольшими добавками кислорода. Показано, что такие электроды устойчиво циклируются с незначительной необратимой ёмкостью.
Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, аморфный кремний, система Si–Al–O, деградация, необратимая ёмкость.

Structure of thin-film electrodes manufactured by layer-by-layer magnetron sputtering of Si and Al in the environment with small oxygen additives has been studied. Charge-discharge behavior of these electrodes was studied as well. It is shown that such electrodes are able to stable cycling with marginal irreversible capacity.
Key words: lithium-ion battery, amorphous silicon, Si–Al–O system, degradation, irreversible capacity.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время удельная ёмкость отрицательных графитовых электродов коммерческих литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) достигла своего максимального значения, близкого к теоретической величине 372 мА·ч/г. Единственный путь увеличить время жизни аккумулятора — переход на новые активные материалы, обладающие гораздо большей удельной ёмкостью по внедрению лития, чем углеродные материалы. Наиболее перспективным (с точки зрения удельной ёмкости) можно считать кремний, теоретическая удельная ёмкость которого составляет 4200 мА·ч/г [1]. Известно, что кристаллический кремний не может быть использован в качестве материала отрицательного электрода, так как он разрушается при внедрении лития из-за увеличения объёма кристаллической ячейки [2-5].

Во многих работах (см., например, [6–11]) было убедительно показано, что тонкие плёнки аморфного кремния способны обратимо циклироваться без значительных потерь ёмкости. Толщина плёнок составляла от 50 до 300 нм. Дальнейшее увеличение толщины аморфного кремния приводит к ускорению деградации при циклировании, вызванному разрушением и частичным отслаиванием плёнок. В то же время для обеспечения конкуренции новых электродов с коммерческими необходимо, чтобы ёмкость в расчёте на площадь поверхности электрода была не меньше, чем 2 мА·ч/см^2. Такая ёмкость при удельной ёмкости материала 4200 мА·ч/г может быть обеспечена при толщине его слоя не менее 2.26 мкм. При меньшем фактическом значении удельной ёмкости толщина слоя активного материала должна быть соответственно больше.

Стабильность плёнок при циклировании может быть увеличена за счёт применения композитных материалов, из которых наибольшую популярность приобрели композиты кремния с углеродом. Таким композитам посвящено множество работ, обзор которых можно найти в [1, 12]. Среди композиционных электродов особый интерес представляют электроды, активная часть которых состоит из множества очень тонких слоёв кремния и другого материала. Описаны слоистые электроды из композитов кремния и углерода [13, 14], кремния и серебра [15, 16], кремния и германия [17], кремния и железа [18].

В нашей предыдущей работе [19] исследованы тонкоплёночные электроды, состоящие из чередующихся слоёв кремния и окисленного кремния, состав которого условно был обозначен как SiO_x.

В литературе имеются указания на то, что тонкоплёночные электроды из сплава кремния с алюминием обладают повышенной стабильностью при циклировании, что частично объяснялось повышением проводимости таких плёнок по сравнению с чистым кремнием [20–25].

Настоящая работа посвящена исследованию электрохимических свойств электродов с тонкими плёнками системы Si–Al–O, изготовленных методом магнетронного напыления.

© КУЛОВА Т. Л., СКУНДИН А. М., АНДРЕЕВ В. Н., ГРЫЗЛОВ Д. Ю., МИРОНЕНКО А. А., РУДЫЙ А. С., ГУСЕВ В. Н., НАУМОВ В. В., 2013

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды были приготовлены методом магнетронного напыления на установке «Оратория 22». Подложкой служила титановая фольга. Перед процессом напыления фольга обрабатывалась в течение 30 с при комнатной температуре в смеси $H_2SO_4 : HF : H_2O$ в соотношении 1 : 1 : 20 и промывалась в деионизованной воде. Композитная плёнка Si–O–Al наносилась с использованием одновременно двух мишеней — кремниевой и алюминиевой. Перед процессом нанесения плёнки подложка прогревалась до температуры 140 °C, а температура начала напыления составляла 70 °C, далее принудительный нагрев подложки не производился. Давление остаточных газов составляло $2.5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Рабочими газами являлись аргон и кислород. Во время напыления расход кислорода составлял 8 см^3/мин при давлении $4.8 \cdot 10^{-5}$ Торр. Общее давление кислорода и аргона составляло $2 \cdot 10^{-3}$ Торр. Мощности магнетронного разряда поддерживались на уровне 420–480 Вт для кремниевой мишени и 200–210 Вт для алюминиевой мишени. Были приготовлены электроды с кремниевым композитом, условно обозначенные № 1 и № 2, несколько отличающиеся толщиной активного слоя и составом. Электрод № 1 изготавливался в виде 4-слойной структуры, в которой первый и третий слои, считая от подложки, были обогащены алюминием, а второй и четвёртый слои имели меньшее содержание алюминия. Электрод № 2 изготавливался в виде 24-слойной структуры, где слои, обогащённые алюминием, чередовались со слоями, обеднёнными алюминием. Обогащение плёнки алюминием достигалось совместным нанесением с двух мишеней кремниевой и алюминиевой, для обеднения плёнки алюминием алюминиевая мишень отключалась.

В качестве свидетелей для определения состава, толщины и морфологии поверхности и скола кремнийсодержащих плёнок использовались кремниевые пластины. Исследование толщины и морфологии поверхности и скола кремнийсодержащей композитной плёнки проводилось на кремниевых свидетелях на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения SUPRA 40. Состав плёнок определялся с помощью рентгеновской приставки INCA к этому микроскопу. Размер заготовки из титановой фольги составлял 63×90 мм. Напыление кремниевой плёнки производилось с двух сторон через маску с окном 60×60 мм. Центр маски совмещался с центром заготовки. Оставшиеся закрытыми маской края заготовки служат для приварки токоотводов при тестировании электродов. Вид кремнийсодержащего тонкоплёночного композита, напылённого через маску, представлен на рис. 1.

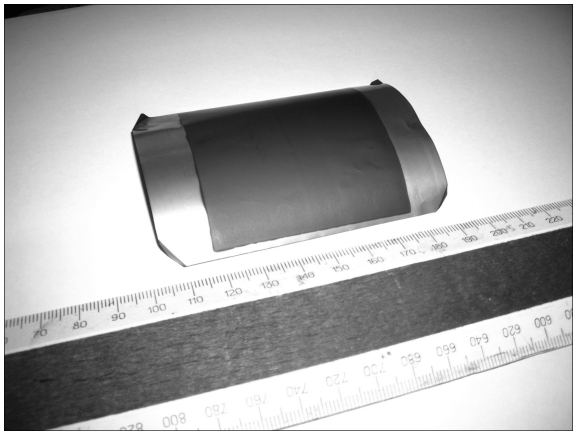


Рис. 1. Вид кремнийсодержащего тонкоплёночного композита, напылённого на обе стороны титановой фольги через маску

Электрохимические ячейки содержали рабочий электрод, два вспомогательных литиевых электрода и литиевый электрод сравнения. В качестве электролита использовали 1M $LiPF_6$ в смеси этиленкарбонат—диэтилкарбонат—диметилкарбонат (1 : 1 : 1). Сборку ячеек проводили в перчаточном боксе с содержанием паров воды около 10 ppm. В качестве сепаратора использовали нетканый полипропилен НПО «Уфим» (Москва, Россия). Содержание воды в электролите не превышало 20 ppm. Циклирование электрохимических ячеек проводили с помощью компьютеризированного стенда для циклирования компании «Бустер» (г. Санкт-Петербург, Россия). Пределы циклирования составляли 0.01–2.0 В относительно литиевого электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронной микроскопии толщины кремнийсодержащего композита электрода № 1 составили 1879 нм и 2036 нм для лицевой и обратной стороны соответственно. Толщины кремнийсодержащего композита электрода № 2 составили 1893 нм и 1797 нм для лицевой и обратной стороны соответственно. Расчётные значения средней массы кремнийсодержащего композита на электродах №1 и №2 с учётом плотности композита (2.1 г/см^3) составили 0.4095 мг/см^2 и 0.3875 мг/см^2 соответственно. В табл. 1 представлены составы композитов кремний—кислород—алюминий для электродов № 1 и № 2. Как видно из анализа таблицы, средние значения составов кремнийсодержащих композитов оказались практически одинаковы. Анализ состава композита с помощью рентгеновской приставки INCA проводится нормально к поверхности композитной

Таблица 1

Состав композитов электродов № 1 и № 2

Номер образца	Концентрация, ат. %				
	углерода	кислорода	алюминия	кремния	железа
№ 1 (лицевая сторона)	6.44	11.08	6.86	75.51	0.11
№ 1 (обратная сторона)	5.86	11.83	7.10	75.13	0.08
№ 2 (лицевая сторона)	6.82	12.70	6.57	73.83	0.09
№ 2 (обратная сторона)	5.08	11.11	6.48	77.24	0.08

плёнки на глубину порядка 1 мкм, что даёт среднее значение состава в слое толщиной до 1 мкм. Композиты № 1 и № 2 наносились одинаковое время — 72 минуты, при одной мощности и при одном времени нанесения с алюминиевой мишени — 12 минут, что даёт практически одинаковое среднее значение состава композитов. Наличие в составе композита углерода, возможно, связано с тем, что образцы после напыления до проведения анализа контактировали с атмосферой.

Разрешение композитной плёнки по составу проводилось с помощью картирования. При этом рентгеновской приставкой анализировалась узкая полоса по составу плёнки по сколу от кремниевой подложки до поверхности плёнки. Такой метод даёт возможность качественного распределения элементов по толщине плёнки. Точного количественного значения состава в каждой точке метод дать не может ввиду достаточно большого диаметра пятна при сканировании, что несколько «смазывает» карту состава и не позволяет разрешать по составу слои менее 100–200 нм. На рис. 2 представлены результаты картирования состава лицевых сторон плёнок электродов № 1 и № 2.

На рис. 3 приведены электронные микрофотографии синтезированных композитов. На рис. 3, *а* и 3, *б* изображён поперечный срез композита № 1 при различных увеличениях, в то время как на рис. 3, *в* — вид сверху композита № 1. На рисунках 3, *а* и 3, *б* хорошо видно, что композит имеет слоистую структуру — на срезе хорошо просматриваются светлые полосы, которые представляют собой участки, обогащённые алюминием. Ширина таких участков составляет примерно 280 нм. Кроме того, сам композит имеет столбчатую структуру. Это хорошо видно на рис. 3, *б* и 3, *в*.

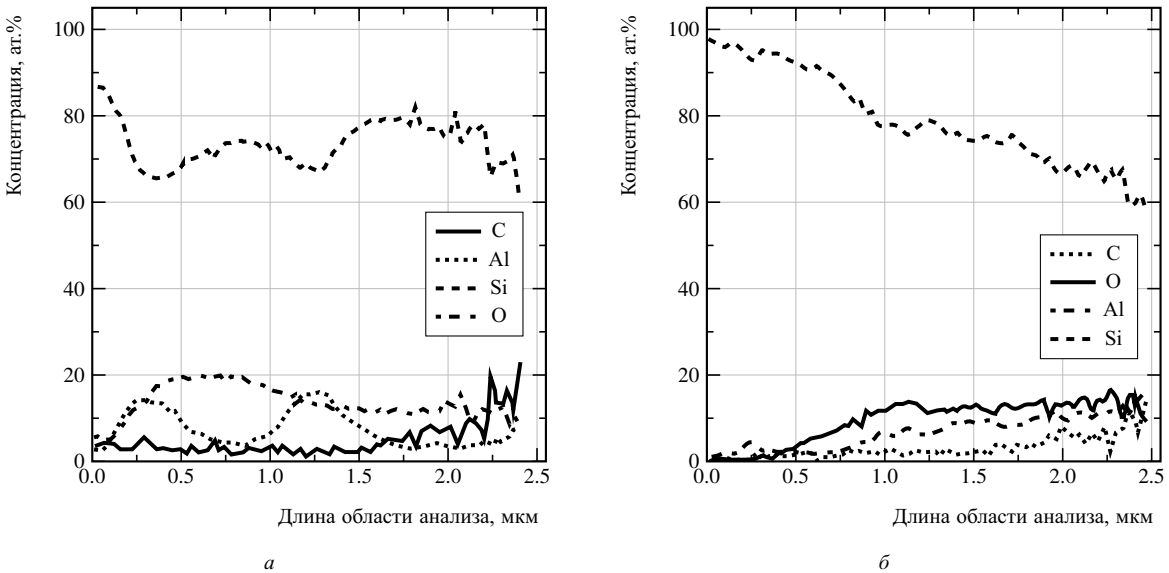


Рис. 2. Распределение кремния, кислорода алюминия и углерода по толщине для композитов № 1(*а*) и № 2 (*б*)

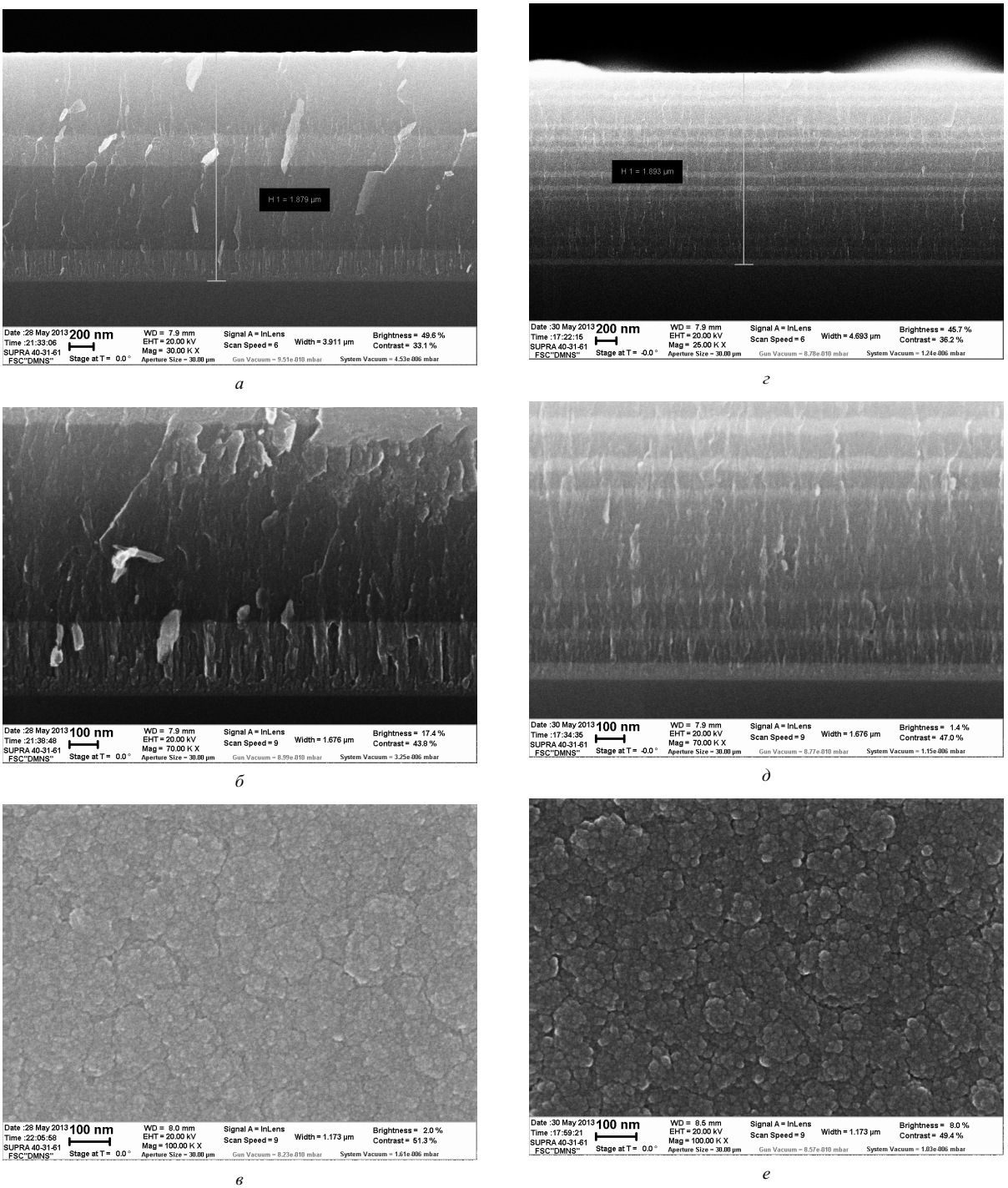


Рис. 3. Электронные изображения композита № 1 (*а*, *б*, *в*) и № 2 (*г*, *д*, *е*)

На рис. 3, *г*, 3, *д* и 3, *е* приведены электронные микрофотографии композита № 2. Основное различие в структуре композитов № 1 и № 2 заключается в том, что слои, обогащённые алюминием, для композита № 2 имеют меньшую толщину (около 50 нм) по сравнению с аналогичными слоями в композите № 1. Количество слоёв, обогащённых алюминием, для композита № 1 составляло 2, а для композита № 2 — 12.

На рис. 4 приведены зарядно-разрядные кривые электродов № 1 и № 2. Как видно, форма зарядно-разрядных кривых обоих образцов аналогична форме зарядно-разрядных кривых аморфного кремния. При циклировании с плотностью тока

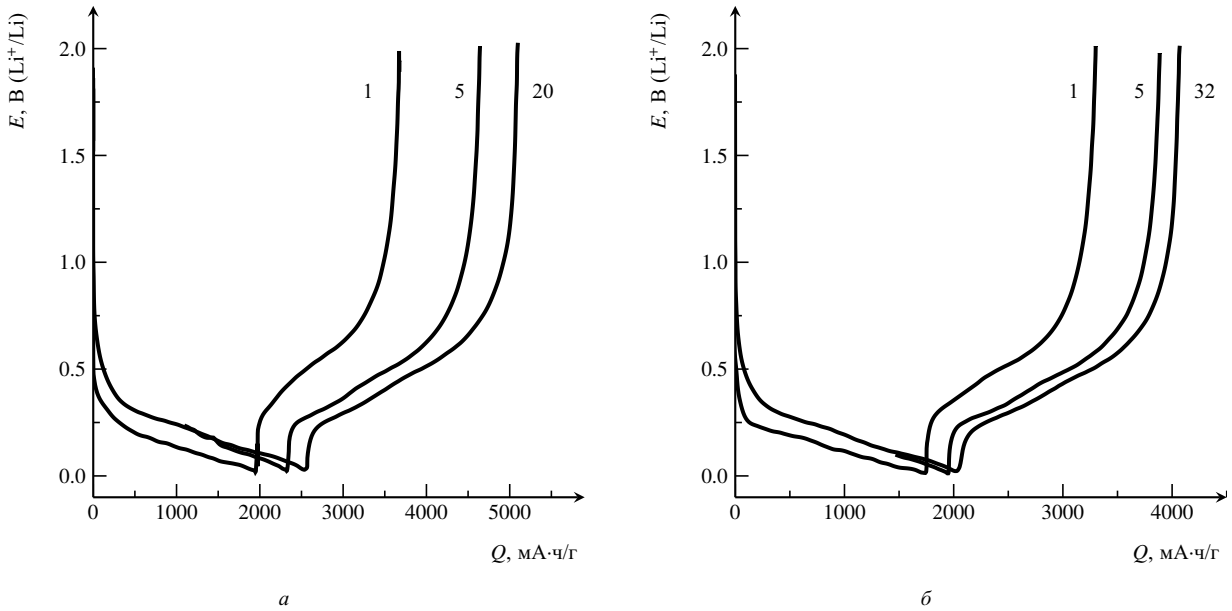


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые композита № 1 (*а*) и № 2 (*б*). Электролит LP-71. Ток 500 мкА. Площадь электрода — 4.5 см^2 (двухстороннее напыление). Числа у кривых — номера циклов

120 мкА/см^2 средний потенциал при внедрении лития составил около 180 мВ, в то время как средний потенциал при экстракции лития составил около 0.5 В, что также характерно для электродов из аморфного кремния.

Необратимая ёмкость, рассчитываемая как разность катодного и анодного количеств электричества, на первом цикле составила 14.6 и 13.2% от обратимой ёмкости для композитов № 1 и № 2 соответственно. На следующих циклах необратимая ёмкость не превышала 1.5%. Столь малое значение необратимой ёмкости выгодно отличает композиты Si–Al–O от чистого кремния.

На рис. 5 представлено изменение разрядной (экстракция лития) ёмкости для обоих композитов при циклировании. Как видно из рисунка, обратимая ёмкость на первом цикле для композита № 1 составила 1720 мА·ч/г. При дальнейшем циклировании обратимая ёмкость постепенно увеличивалась и к 8-му циклу достигла 2520 мА·ч/г. Рост ёмкости на этом начальном участке составил, таким образом, 48%. Дальнейшее циклирование композита № 1 происходило без потери ёмкости, по крайней мере, в течение 20 циклов. Характер изменения обратимой ёмкости композита № 2 качественно аналогичен характеру изменения обратимой ёмкости для композита № 1; обратимая ёмкость на первом цикле составила около 1550 мА·ч/г и к одиннадцатому циклу возросла до 2000 мА·ч/г, т. е. на 29%. Увеличение обратимой ёмкости частично может быть объяснено постепенным восстановлением оксида кремния до кремния и соответственно увеличением количества элементарного кремния. Если принять, что кислород в исходном композите существует в виде SiO, то рост ёмкости при полном восстановлении кислорода составил бы 19%.

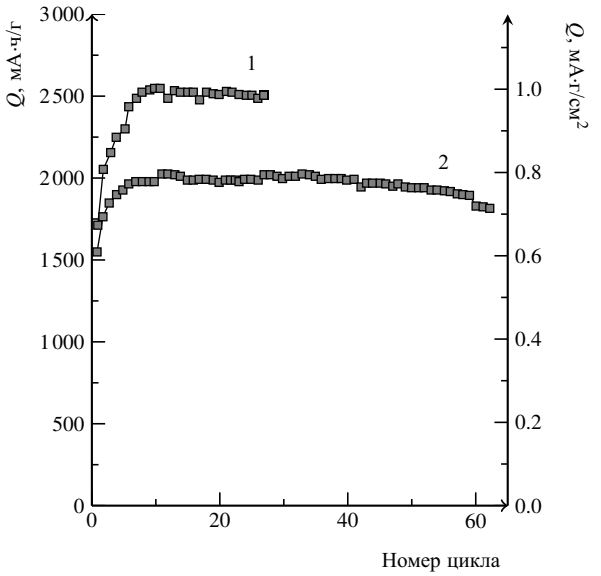


Рис. 5. Изменение разрядной ёмкости композитов № 1 и № 2. Электролит LP-71. Ток 500 мкА. Площадь электрода 4.5 см^2 (двухстороннее напыление)

Увеличение ёмкости кислородсодержащих кремниевых композитов на первых нескольких циклах отмечалось в литературе (например, [21, 26, 27]), хотя во многих случаях небольшое увеличение ёмкости регистрируется только на первых двух

циклах или не проявляется вовсе. Причины этого явления, как и вообще механизм функционирования кислородсодержащих кремниевых композитов, требуют отдельного исследования и обсуждения.

Как следует из табл. 1, усреднённое содержание кремния в композите №1 составляло 75.32%, а в композите №2 — 75.53%. Следовательно, теоретическая удельная ёмкость композита №1 и №2 была практически одинакова и составила около 3170 мА·ч/г. (При этом расчёте не учитывается возможное внедрение лития в алюминий и углерод). Таким образом, обратимая ёмкость обоих композитов на первом цикле оказалась существенно ниже теоретического значения. При циклировании обратимая ёмкость композита №1 увеличилась до 2520 мА·ч/г, что составило 79% от расчётного значения теоретической удельной ёмкости композита №1. В то же время обратимая ёмкость композита №2 увеличилась лишь до 1880 мА·ч/г, что составило около 60% от расчётного значения теоретической удельной ёмкости композита №2.

На рис. 6 показаны анодные (экстракция лития) кривые композитов №1 и №2, построенные в относительных координатах. Здесь по оси абсцисс откладывается не абсолютное значение заряда, а отношение заряда при текущем значении потенциала к ёмкости электрода на данном полуцикле [28]. Анализ кривых, приведённых на рис. 6, показывает, что на начальном этапе циклирования происходит уменьшение поляризации электродов. Особенно сильно это выражено на втором цикле. При дальнейшем циклировании изменение поляризации не столь значительно. Уменьшение поляризации при циклировании может быть связано с уменьшением содержания оксида кремния вследствие его восстановления и увеличением электропроводности композита. Уменьшение поляризации за 5 циклов для композита №1 составило от 90 до 111 мВ в зависимости от степени литирования и для композита №2 — от 62 до 85 мВ (табл. 2).

После достижения (к 10–11-му циклам) максимального значения разрядной ёмкости начинается её снижение — деградация. Как видно из рис. 5, средняя скорость деградации для электрода №2 составляет 1.59 мА·ч/г за цикл, или около 0.08% за цикл, что примерно соответствует большинству литературных данных. Так, в уже цитированной работе [21] средняя скорость деградации за период от 50-го до 350-го циклов составила 0.066% за цикл. В нашей предыдущей работе [19] темп деградации составил примерно 0.67% за цикл на начальном участке (первые 30 циклов), а затем снизился до 0.07%.

Важной характеристикой электрода является его способность работать с разными, в том числе большими, токовыми нагрузками. На рис. 7 представлено изменение разрядной ёмкости электрода с композитом №1 при токовых нагрузках от 500 до 16 000 мкА, что соответствует режимам от $C/6$ до $5.33C$. Видно, что повышение плотности тока на первых 10 циклах практически не приводит к снижению разрядной ёмкости, что является определённым артефактом и связано с компенсирующим влиянием

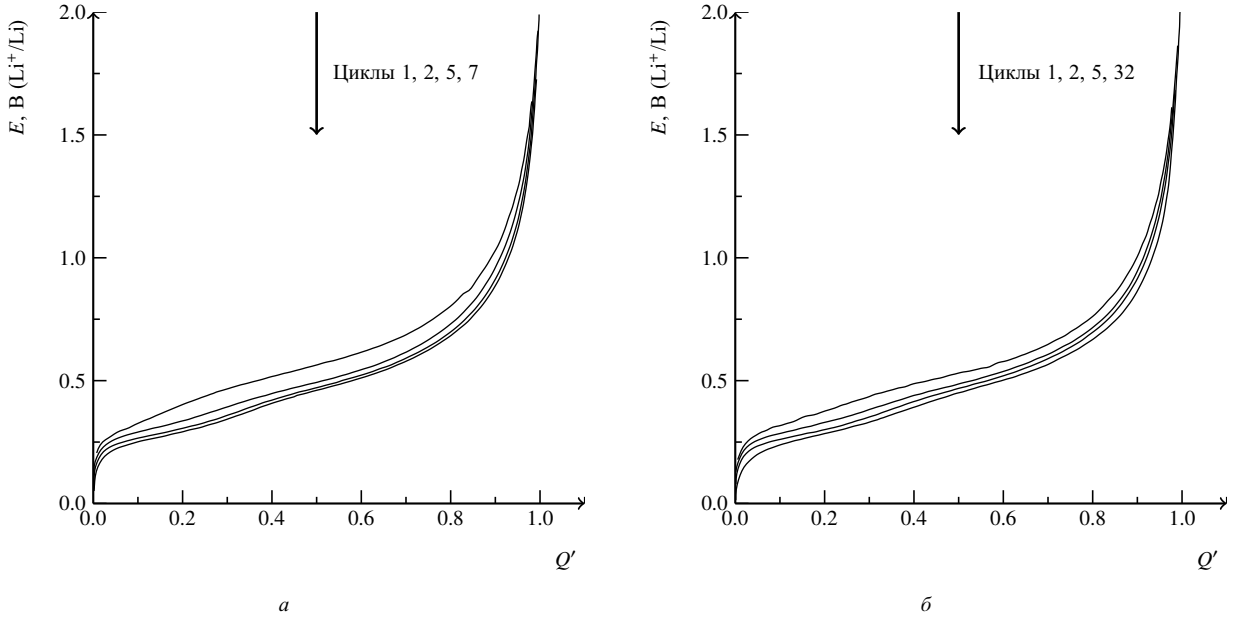


Рис. 6. Разрядные кривые композитов №1 (*а*) и №2 (*б*) в относительных координатах. Электролит LP-71. Ток 500 мкА. Площадь электрода 4.5 см^2 (двухстороннее напыление)

Таблица 2

Изменение поляризации композитов №1 и №2 при циклировании

Номер цикла	Потенциал					
	при Q'=0.25		при Q'=0.5		при Q'=0.75	
	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2
1	0.441	0.410	0.566	0.533	0.736	0.691
2	0.368	0.352	0.490	0.487	0.671	0.651
5	0.329	0.325	0.473	0.471	0.645	0.629

увеличения ёмкости при одной и той же плотности тока (см. рис. 5) и снижением ёмкости при увеличении нагрузки.

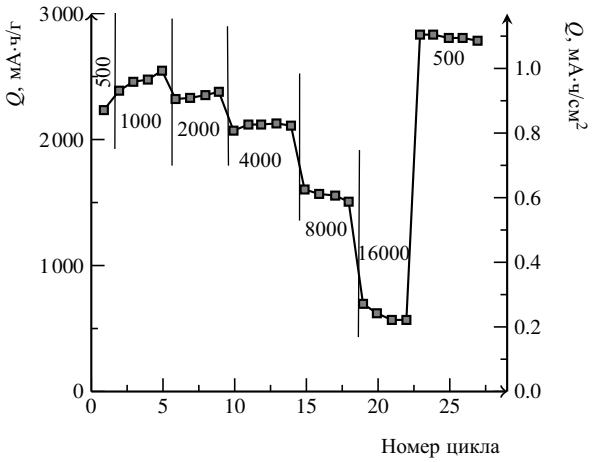


Рис. 7. Изменение разрядной ёмкости композита № 1. Токи в мкА указаны на рисунке. Электролит LP-71. Площадь электрода 4.5 см^2 (двухстороннее напыление)

Корректная зависимость обратимой ёмкости от плотности тока для таких композитов может быть получена при анализе характеристик после 10 цикла. Именно такая зависимость представлена на рис. 8, *а* для электрода с тонкоплёночным композитом № 1. Для сравнения на этом же рисунке приведены данные из [21] для электрода с плёнкой системы Si–Al с содержанием алюминия 18% толщиной 300 нм.

Для аккумуляторов с пористыми электродами, представляющими системы с распределёнными параметрами, обычно разрядная ёмкость Q снижается с ростом тока I в соответствии с известным уравнением Пейкерта:

$$Q = Q_0/I^{\alpha}, \qquad (1)$$

где Q_0 и α — константы, причём константа α часто не слишком отличается от 0.5. Уравнение Пейкерта справедливо при не очень малых токах, когда реальная ёмкость отличается от равновесного значения. Применимость такого уравнения к сплошным тонко-

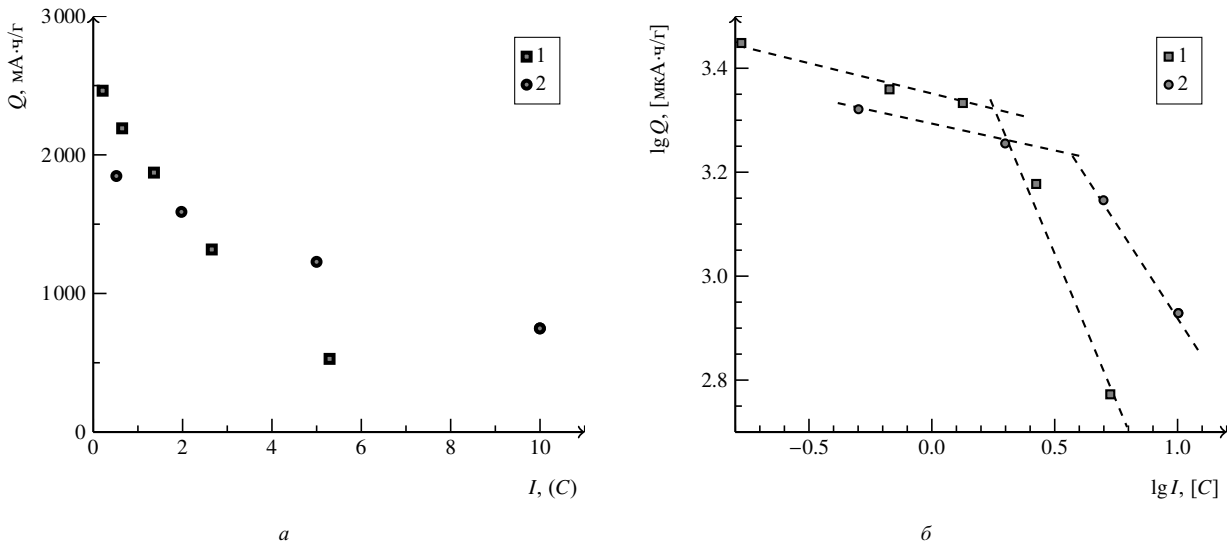


Рис. 8. Зависимость анодной ёмкости электрода с композитом № 1 от тока нагрузки: в единицах *C* (*а*), в логарифмических координатах (*б*) (*1*). *2* — по данным [21]

слойным электродам не очевидна. На рис. 8, *б* зависимость разрядной ёмкости электрода с композитом №1 от тока разряда представлена в логарифмических координатах. Как видно, при токах меньше 2*C*, ёмкость слабо уменьшается с ростом тока, что формально соответствует $\alpha = 0.11$. При более интенсивных разрядных нагрузках уравнение (1) соблюдается с завышенным значением $\alpha = 1.11$. Примерно такая же картина наблюдается для электрода, описанного в [21], но в этом случае переход от слабой зависимости ёмкости от тока к резкой зависимости происходит при более высоких токах, около 4*C*, что может быть объяснено меньшей толщиной активного слоя электрода в этой работе. Можно было бы предполагать, что переход к крутой зависимости ёмкости тонкоплёночного электрода от плотности тока разряда *i* соответствует тому току, при котором толщина диффузионного слоя в гальваностатическом режиме становится равной толщине плёнки материала *d*:

$$i = nFcD/d \qquad (2)$$

где *n* — число электронов, переносимых диффундирующей частицей, *F* — константа Фарадея, *c* — концентрация лития в начале разряда, *D* — коэффициент диффузии лития).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кремнийсодержащие тонкоплёночные композиты на основе системы Si–O–Al, изготовленные методом магнетронного напыления, очень перспективны для замены традиционных графитовых анодов в литий-ионных аккумуляторах. Хорошую циклируемость и высокие удельные характеристики по внедрению лития композитных плёнок на основе системы Si–O–Al можно достичь за счёт правильного выбора состава и структуры композитов. Показано, что кремнийсодержащие композитные плёнки, имеющие в своём составе 70–80 ат. % кремния, 8–14 ат. % кислорода и 5–10 ат. % алюминия и изготовленные в виде слоистых структур, показывают устойчивое циклирование при обратимой ёмкости до 80% от её теоретического значения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.516.11.0098), а также на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика микро- и наноструктур» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кулова Т. Л., Скундин А. М.* // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 362–368.

2. *Huggins R A* // Solid State Ionics. 1998. Vol. 113–115. P. 57–67.

3. *Li H., Huang X., Chen L., Wu Z., Liang Y.* // Electrochem. Solid State Lett. 1999. Vol. 2. P. 547–549.

4. *Bourderau S., Brousse T., Schleich D. M.* // J. Power Sources. 1999. Vol. 81–82. P. 233–236.

5. *Lee S.-J., Lee J.-K., Chung S.-H., Lee H.-Y., Lee S.-M., Baik H.-K.* // J. Power Sources. 2001. Vol. 97–98. P. 191–193.

6. *Netz A., Huggins R. A., Weppner W.* // J. Power Sources. 2003. Vol. 119–121. P 95–100.

7. *Ohara S., Suzuki J., Sekine K., Takamura T.*// J. Power Sources. 2003. Vol. 119–121. P. 591–596.

8. *Takamura T., Ohara S., Uehara M., Suzuki J., Sekine K.* // J. Power Sources. 2004. Vol. 129. P. 96–100.

9. *Lee K.-L., Jung J.-Y., Lee S.-W., Moon H.-S., Park J.-W.* // J. Power Sources. 2004. Vol. 129. P. 27–274.

10. *Ohara S., Suzuki J., Sekine K., Takamura T.* // J. Power Sources. 2004. Vol. 136. P. 303–306.

11. *Zhang Ye., Fu Z.-W., Qin Q.-Z.* // Electrochem. Comm. 2004. Vol. 6. P. 484–491.

12. *Kasavajjula U., Wang C., Appleby A. J.* // J. Power Sources. 2007. Vol. 163. P. 1003–1039

13. *Рогинская Ю. Е., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Брук М. А., Клочихина А. В., Козлова Н. В., Кальнов В. А., Логинов Б. А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 1852–1860.

14. *Рогинская Ю. Е., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Брук М. А., Жихарев Е. Н., Кальнов В. А., Логинов Б. А.* // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 11. С. 1289–1296.

15. Pat. 6 828 063 US, Int. Cl. H01M 4/02 (20060101); H01M 4/66 (20060101); H01M 4/62 (20060101); H01M 4/38 (20060101); H01M 10/36 (20060101); H01M 10/40 (20060101); H01M 4/40 (20060101); H05K 1/16 (20060101); H01M 004/40; H01M 004/38. Anode thin film for lithium secondary battery / Park Y.-S., Baik H.-K., Lee S.-M., Oh J.-Y.; 09/987,939, filed 16.11.2001, date of patent 07.12.2004–4 p. 2 drawings.

16. Pat. 7 316 867 US, Int. Cl. H01M 4/58 (20060101); C23C 14/00 (20060101); C23C /14/32 (20060101); H01M 10/32 (20060101); H01M 4/34 (20060101); H01M 4/54 (20060101) Method for manufacturing a multi-layered thin film for use as an anode in a lithium secondary battery / Park Y.-S., Oh J.-Y., Baik H.-K, Lee S.-M.; 10/997.882, filed 29.11.2004, date of patent 08.01.2008–6 p. 8 drawings.

17. *Hwang C.-M., Park J.-W.* // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 6772–6780.

18. *Kim J.-B., Lim S.-H., Leez S.-M.* // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. P. A455–A458.

19. *Бердников А. Е., Геращенко В. Н., Гусев В. Н., Кулова Т. Л., Метлицкая А. В., Мироненко А. А., Рудый А. С., Скундин А. М.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39, № 7. С. 73–78.

20. *Fleischauer M. D., Obrovac M. N., Dahn J. R.* // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155. P. A851–A854.

21. *Chen L. B., Xie J. Y., Yu H. C., Wang T. H.* // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 8149–8153.

22. *Fleischauer M. D., Obrovac M. N., Dahn J. R.* // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. P. A1201–A1205

23. *Zhou W., Upreti Sh., Whittingham M. S.* // Electrochem. Comm. 2011. Vol. 13. P. 158–161.

24. *Wang Ch., Appleby A. J., Little F. E.* // J. Power Sources. 2001. Vol. 93. P. 174—185.

25. Pat. 6 255 017 US, Int. Cl. H01M 4/02 (20060101); H01M 10/40 (20060101); H01M 10/36 (20060101); H01M 4/66 (20060101); H01M 4/38 (20060101); H01M 4/40 (20060101); H01M 004/58. Electrode material and compositions including same / Turner R. L. / 09/113.385, filed 10.07.1998, date of patent, 03.07.2001–6 p. 16 drawings.

26. *Lu Z., Zhang L., Liu X.* // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 4304–4307

27. *Doh C.-H., Shin H.-M., Kim D.-H., Ha Y.-C., Jin B.-S., Kim H.-S., Moon S.-I., Veluchamy A.* // Electrochem. Comm. 2008. Vol. 10. P. 233–237.

28. *Кулова Т. Л., Скундин А. М.* // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 4. С. 171–178.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 3. С. 144–149

УДК 546.34:546.34»546.22.4:544.653

ВЛИЯНИЕ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ НА ЦИКЛИРОВАНИЕ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В 1М $LiClO_4$ В СУЛЬФОЛАНЕ

В. С. Колосницын, А. Л. Иванов, Е. В. Карасева, Е. В. Кузьмина, С. Э. Мочалов

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Россия

E-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в редакцию 25.07.13 г.

Изучено влияние полисульфидов лития на некоторые закономерности циклического катодного осаждения — анодного растворения металлического лития на инертном электроде из нержавеющей стали и металлическом литиевом электроде в сульфолане. Показано, что введение полисульфидов лития в сульфолановые растворы приводит к существенному увеличению длительности (в 2 и более раза) и эффективности циклирования металлического литиевого электрода и лития на электроде из нержавеющей стали, а также к снижению скорости коррозии катодных осадков лития. Позитивное влияние полисульфидов лития на электрохимическое поведение литиевого электрода объяснено образованием в присутствии полисульфидов лития на поверхности металлического лития «сульфидной» межфазной поверхностной плёнки, обладающей более высокой литий-ионной проводимостью и лучшими защитными свойствами по сравнению с поверхностными плёнками, формирующимися на литии в присутствии $LiClO_4$.

Ключевые слова: литиевый электрод, циклирование, полисульфиды лития, катодные осадки лития.

The effect of lithium polysulphides on the cyclic deposition/and dissolution of lithium metal on an inert stainless steel electrode and on a lithium metal electrode in sulfolane solutions has been studied. It has been shown that the addition of lithium polysulphides to sulfolane solutions leads to a significant increase in the cycle life (2 or more times) and cycling efficiency of a lithium metal electrode and a lithium metal on inert stainless steel electrode. It also results in the reduction of the corrosion rate of the lithium cathodic deposits. The positive influence of lithium polysulphideson the electrochemical behaviour of the lithium electrode is explained by the formation, in the presence of lithium polysulphides, of a «sulphide» surface film, which has a higher lithium-ion conductivity and better protection properties in comparison to the surface film formed on the lithium in the presence of $LiClO_4$.

Key words: lithium electrode, cycling performance, lithium polysulphides, lithium cathodic deposits.

ВВЕДЕНИЕ

Влияние полисульфидов лития (Li_2S_n) на электрохимическое поведение литиевого электрода вызывает большой интерес в связи с разработкой батарей с высокой плотностью энергии на основе электрохимической системы литий—сера. Особенностью литий-серных батарей является то, что при их разряде (уравнения (1) и (2)) и заряде (уравнения (3)–(5)) образуются хорошо растворимые в электролитах промежуточные соединения — полисульфиды лития [1–6].

Разряд:

$$nS^0 + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2S_n \quad \text{(1-я стадия)}; \quad (1)$$

$$Li_2S_n + 2(n-1)e^- + 2(n-1)Li^+ \rightarrow nLi_2S\downarrow \quad \text{(2-я стадия)}. \quad (2)$$

Заряд:

$$xLi_2S_k \rightarrow yLi_2S_n + 2(x-y)e^- + 2(x-y)Li^+, \quad (3)$$

где $x \cdot k = y \cdot n$ (1-я стадия);

$$yLi_2S_n + zLi_2S \rightarrow xLi_2S_k, \text{ где } y \cdot n + z = x \cdot k, \quad (4)$$

$$Li_2S_n \rightarrow nS^0 + 2e^- + 2Li^+ \quad \text{(2-я стадия)}. \quad (5)$$

В уравнениях (3) и (4) коэффициент k является переменной, величина которой зависит от степени заряда литий-серной батареи. В полностью разряженной батарее $k = 2$. По мере заряда батареи величина коэффициента k приближается к величине коэффициента n.

В процессе циклирования литий-серных батарей полисульфиды лития перемещаются к поверхности литиевого электрода и вступают во взаимодействие с металлическим литием, по отношению к которому обладают высокой реакционной способностью.

При взаимодействии полисульфидов лития с металлическим литием образуются сульфид лития и полисульфиды лития с меньшей длиной полисульфидной цепи, чем исходные полисульфиды лития (уравнение (6)):

$$2Li^0 + Li_2S_n \rightarrow Li_2S\downarrow + Li_2S_{(n-1)}. \quad (6)$$

Сульфид лития нерастворим в электролитных системах на основе апротонных диполярных растворителей и поэтому осаждается на поверхности лития, образуя поверхностную плёнку (solid-electrolyte interface, SEI).

Сульфид лития способен к взаимодействию с длинноцепными полисульфидами лития (уравнение (7)) с образованием растворимых в электролите

© КОЛОСНИЦЫН В. С., ИВАНОВ А. Л., КАРАСЕВА Е. В., КУЗЬМИНА Е. В., МОЧАЛОВ С. Э., 2013

полисульфидов лития с меньшей длиной полисульфидной цепи:

$$Li_2S + Li_2S_n \rightarrow Li_2S_m + Li_2S_k, \text{ где } m+k=n+1. \quad (7)$$

Низко- и среднецепные полисульфиды лития могут образовывать плохо растворимые сольватные комплексы, которые также будут осаждаться на поверхности металлического лития.

Таким образом, в электролитных системах, содержащих полисульфиды лития, на поверхности литиевого электрода всегда существует плёнка, включающая сульфид лития и сольватные комплексы полисульфидов лития, находящаяся в динамическом равновесии с раствором полисульфидов лития в электролите.

Известно, что закономерности электрохимического поведения литиевого электрода, в том числе и способность к длительному циклированию, определяются свойствами поверхностной плёнки [7]. Присутствие сульфида лития и сольватных полисульфидных комплексов в составе поверхностной плёнки должно оказывать влияние на электрохимическое поведение литиевого электрода.

Целью настоящей работы была оценка влияния полисульфидов лития, растворённых в электролитной системе, на основные закономерности электрохимического поведения литиевого электрода.

Для более чёткого выявления влияния полисульфидов лития на циклирование литиевого электрода были изучены основные закономерности катодного осаждения и анодного растворения лития на «инертном» электроде, изготовленном из нержавеющей стали, и металлическом литиевом электроде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение циклируемости литиевого электрода проводили в герметичных ячейках, изготовленных из нержавеющей стали, с плоскопараллельными дисковыми электродами. Было изучено циклирование литиевого электрода в двух типах ячеек:

1-й тип: SS | сепаратор + электролит | Li,

2-й тип: Li | сепаратор + электролит | Li.

Рабочие электроды (d = 2.85 см, S = 6.38 см^2) были изготовлены из полированной нержавеющей стали (SS) или литиевой фольги толщиной 78 мкм (98 + wt.%, FMC Corp., USA). Вспомогательные электроды и электроды сравнения также изготавливали из литиевой фольги толщиной 78 мкм (98 + wt.%, FMC Corp., USA).

В качестве сепаратора использовали комбинацию из двух слоёв сепарационного материала Celgard®3501 толщиной 25 мкм и четырёх слоёв нетканого полипропилена, размещённых между сепараторами Celgard®3501 (d = 2,85 см, S = = 6.38 см^2). Электролитами служили растворы 1M $LiClO_4$ в сульфолане, 0.4M Li_2S_6 в сульфолане и 0.4M Li_2S_6 в 1M $LiClO_4$ сульфолане.

Растворы полисульфидов лития готовили прямым взаимодействием заданных количеств сульфида лития (Li_2S, 98%, Aldrich) и серы (S, sublimed, 99.5%, Acros) в сульфолане или 1M растворе $LiClO_4$ в сульфолане.

Для определения состава растворов полисульфидов лития устанавливали концентрацию сульфидной (S^{2-}) и нейтральной (S^0) серы. Концентрацию сульфидной серы устанавливали методом обратного кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией конечной точки [8], а также методом окислительно-восстановительного титрования. Содержание общей серы определяли методом осадительного титрования с потенциометрической индикацией конечной точки водными растворами нитрата свинца ($Pb(NO_3)_2$) в среде аскорбиновой кислоты [9].

Состав продуктов на поверхности рабочих электродов устанавливали методами прямого и обратного кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией, окислительно-восстановительного титрования и осадительного титрования водными растворами нитрата свинца в среде аскорбиновой кислоты с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Все операции по изготовлению литиевых электродов, подготовке электролитов и сборке ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере осушенного воздуха.

Гальваностатическую поляризацию ячеек осуществляли с помощью батарейных тестеров BT 4-1000 [10] и BT 2-100 [11]. Диапазон потенциалов катодной и анодной поляризации ограничивали значениями ± 500 мВ, плотность тока была 0.2 мА/см^2, количество электричества — 0.5 мА·ч/см^2. Циклирование ячеек прекращали при достижении величины перенапряжения катодного процесса $\eta \geq 500$ мВ.

Эффективность циклирования лития на электроде из нержавеющей стали (ЭЦ$_{ss}$) для каждого цикла рассчитывали по уравнению (8):

$$ЭЦ_{ss} = (Q_а / Q_к) \cdot 100\%, \quad (8)$$

где $Q_а$ — количество электричества в анодном процессе, м·Ач/см^2; $Q_к$ — количество электричества в катодном процессе, м·Ач/см^2.

Для оценки изменения перенапряжений электродных процессов при циклировании лития рассчитывали средние значения перенапряжений для каж-

дого катодного ($\eta_к$, В) и анодного ($\eta_а$, В) циклов по уравнениям (9)–(10) [12]:

$$\eta_к = (E_{к1} + E_{к2} + \ldots + E_{кx})/x, \quad (9)$$

$$\eta_а = (E_{а1} + E_{а2} + \ldots + E_{ax})/x, \quad (10)$$

где

$E_{к1}$, $E_{к2}$, ..., $E_{кx}$ — измеренные значения потенциала (vs. Li^+/Li) при катодной гальваностатической поляризации рабочего электрода через равные промежутки времени, В;

$E_{а1}$, $E_{а2}$, ..., E_{ax} — измеренные значения потенциала (vs. Li^+/Li) при анодной гальваностатической поляризации рабочего электрода через равные промежутки времени, В; x — количество экспериментальных точек.

Коррозионное поведение катодных осадков лития исследовали с помощью метода хронопотенциометрии [13]. Катодные осадки лития получали на электродах из нержавеющей стали с полированной поверхностью при плотности тока $i_к$ = = 0.2 мА/см^2 (количество электричества было равным 1.0 мА·ч/см^2). После катодного осаждения лития цепь размыкали и регистрировали изменение потенциала рабочего электрода во времени относительно литиевого электрода сравнения (мВ, vs. Li^+/Li). Время дезактивации катодного осадка лития, полученного на нержавеющей стали, определяли по точке перегиба на хронопотенциометрической кривой [14].

Для оценки воспроизводимости результатов исследований проводили 2–4 параллельных опыта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние полисульфидов лития на циклирование лития на нержавеющей стали

Присутствие полисульфидов лития в электролитных системах оказывает существенное влияние на форму хронопотенциограмм катодного осаждения лития на электроды из нержавеющей стали (рис. 1).

Так, в растворе перхлората лития в сульфолане при первой катодной поляризации рабочего электрода происходит быстрое снижение его потенциала от 1.5 до 0 В, и затем начинается катодное осаждение лития. Первоначально перенапряжение катодного осаждения лития увеличивается, а затем снижается и стабилизируется. Такая форма поляризационных кривых характерна для катодного осаждения различных металлов на инородные подложки и вызвана возникновением фазового перенапряжения [15].

В присутствии полисульфидов лития наблюдается совершенно иная картина — при катодной поляризации на начальном участке хронопотенциограммы в диапазоне потенциалов 1.9–1.8 В появляется площадка. Мы полагаем, что появление этой площадки связано с восстановлением полисульфидов лития и образованием короткоцепных полисульфидов лития и сульфида лития (уравнение (11)):

$$Li_2S_n + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2S_{(n-1)} + Li_2S\downarrow. \quad (11)$$

Следует отметить, что на хронопотенциограмме отсутствуют какие-либо экстремумы, свидетельствующие о возникновении фазового перенапряжения при катодном осаждении металлического лития.

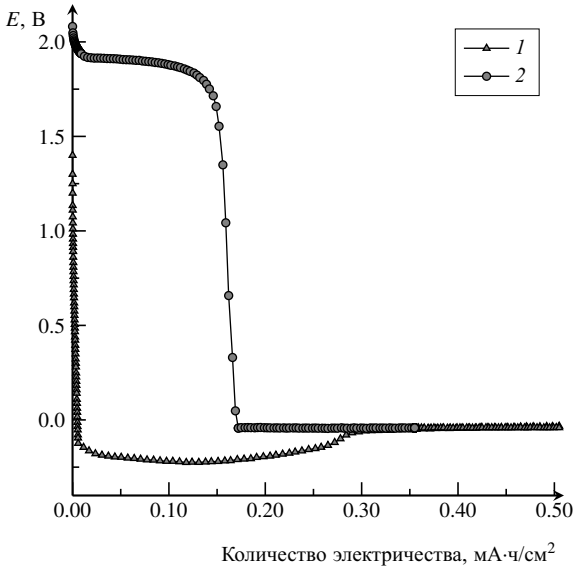


Рис. 1. Потенциограммы катодного осаждения лития на электроды из нержавеющей стали в сульфолановых растворах различных литиевых солей (1-й цикл): *1* — 0.4М Li_2S_6 в сульфолане; *2* — 1М $LiClO_4$ в сульфолане. Плотность катодного тока 0.2 мА/см^2; количество электричества 0.5 мА·ч/см^2, t = +30 °C

Присутствие полисульфидов лития в растворах $LiClO_4$ в сульфолане приводит к уменьшению перенапряжения электродных процессов и почти двукратному увеличению продолжительности циклирования (рис. 2). На первых 50–60 циклах перенапряжения электродных процессов не изменялись и составляли порядка ≈ 40 мВ (рис. 2, *б*), что как минимум вдвое меньше перенапряжений, полученных в растворах $LiClO_4$ в сульфолане в отсутствие полисульфидов лития.

Эффективность циклирования лития в присутствии полисульфидов лития быстро увеличилась и стабилизировалась на уровне 70–75% (рис. 2, *а*). Суммарные значения количества электричества ($\sum Q_а$), полученные в анодном процессе в растворах перхлората лития в сульфолане, содержащих Li_2S_6, в 2–3 раза превышают значения $\sum Q_а$, полученные в аналогичных растворах без полисульфидов лития.

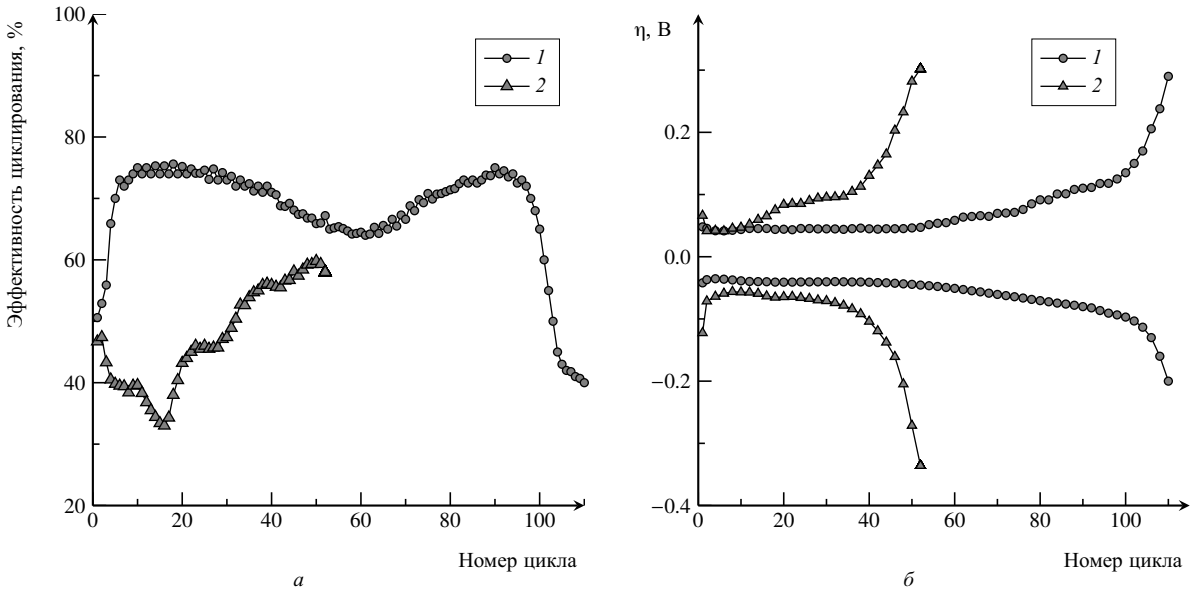


Рис. 2. Влияние полисульфидов лития на эффективность циклирования (*а*) и изменение перенапряжений электродных процессов (*б*) ячеек Li | электролит | SS в сульфолановых растворах: *1* — 0.4M Li_2S_6 в 1M $LiClO_4$ в сульфолане; *2* — 1M $LiClO_4$ в сульфолане. Плотность катодного и анодного тока 0.2 мА/см^2; количество электричества 0.5 мА·ч/см^2, t = +30 °C

Как правило, катодные осадки лития на электродах из инертных металлов не обладают сплошностью и быстро корродируют в результате химического и электрохимического взаимодействия с наиболее активными компонентами электролитной системы [14, 16]. Хотя полисульфиды лития обладают высокой реакционной способностью по отношению к металлическому литию, их присутствие в электролите не только не увеличивает скорость коррозии катодных осадков лития, но, наоборот, приводит к их стабилизации (рис. 3).

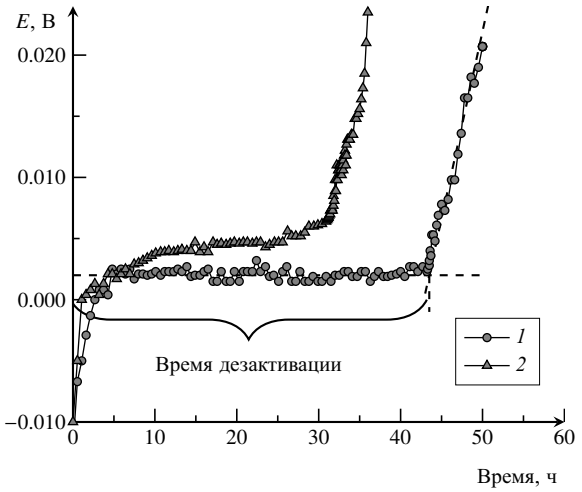


Рис. 3. Влияние литиевой соли на время дезактивации (растворения) катодных осадков лития на неполяризуемом стальном электроде в сульфолановых растворах: *1* — 0.4M Li_2S_6 в сульфолане; *2* — 1M $LiClO_4$ в сульфолане. Плотность катодного тока 0.2 мА/см^2; количество электричества 1.0 мА·ч/см^2, t = +30 °C

Положительное влияние полисульфидов лития на циклирование лития на нержавеющей стали можно объяснить следующим образом. При катодной поляризации первоначально происходит восстановление полисульфидов лития, растворённых в электролите, приводящее к образованию короткоцепных полисульфидов лития и сульфида лития. Поскольку Li_2S плохо растворим в электролите, он осаждается на поверхности рабочего (в данном случае стального) электрода. Кроме того, на поверхности электрода, возможно, происходит осаждение плохо растворимых в электролите сольватов короткоцепных полисульфидов. Таким образом, в присутствии полисульфидов лития при катодной поляризации на поверхности рабочего электрода образуется «сульфидная» поверхностная плёнка сложного состава. Возможно, эта плёнка, помимо сульфида лития и сольватов низкомолекулярных полисульфидов лития, содержит и некоторое количество оксида лития, образующегося в результате восстановления сульфолана, а также других продуктов восстановления компонентов электролитной системы. Поверхностная «сульфидная» плёнка обладает высокой проводимостью по ионам лития и хорошими защитными свойствами. Поэтому присутствие «сульфидной» плёнки не препятствует протеканию электродных процессов [16, 17]. Более того, электродные процессы в электролитных растворах, содержащих Li_2S_6, протекают с большей эффективностью и меньшим перенапряжением по сравнению с раствором $LiClO_4$.

Для подтверждения этой гипотезы нами был изучен состав продуктов, образующихся на поверхности электрода из нержавеющей стали после длительного циклирования.

После окончания циклирования ячейку разбирали, и с поверхности рабочего электрода (электрода из нержавеющей стали) дистиллированной водой смывали образовавшиеся продукты. Полученный раствор анализировали на содержание сульфидной и общей серы. Предварительно нами было установлено, что в условиях анализа сера, входящая в состав молекул сульфолана, не определяется. Результаты анализов показали, что средний состав продуктов, присутствующих на поверхности электрода из нержавеющей стали, может быть описан формулой Li_2S_n, где $n \sim 1.5$–2.5. Низкие значения n указывают на то, что продукты на поверхности электродов включают сульфид лития и короткоцепные полисульфиды лития.

Наличие оксида лития в составе продуктов, присутствующих на поверхности рабочего электрода, подтверждается результатами их анализа методом прямого кислотно-основного титрования.

Влияние полисульфидов лития на циклирование металлического литиевого электрода

В апротонных электролитных системах на поверхности металлического литиевого электрода изначально присутствует «барьерная» межфазная плёнка (SEI) [18, 19]. Протекание тех или иных химических и электрохимических процессов на литиевом электроде полностью зависит от свойств SEI [20]. В одной и той же электролитной системе SEI, образованная на металлическом литиевом электроде, по составу и свойствам может отличаться от SEI, образующейся на свежеосаждённом литии при катодной поляризации электрода из инертного материала [21]. Поэтому циклирование металлического литиевого электрода существенно отличается от циклирования лития на электроде из нержавеющей стали.

В присутствии полисульфидов лития длительность циклирования металлического литиевого электрода существенно увеличивается, особенно при повышенной температуре (рис. 4). Вероятно, в электролитных системах, содержащих полисульфиды лития, в результате их взаимодействия с металлическим литием на поверхности литиевого электрода образуется межфазная «сульфидная» плёнка с хорошими защитными свойствами и высокой ионной проводимостью, которая сохраняется в процессе длительного циклирования. Эта плёнка ингибирует реакции металлического Li с компонентами электролитного раствора и, в частности, с молекулами сульфолана.

Основным фактором, ограничивающим длительность циклирования литиевого электрода, является скорость разложения растворителя и анионов фоновых солей в результате их восстановления свежеобразованным металлическим литием

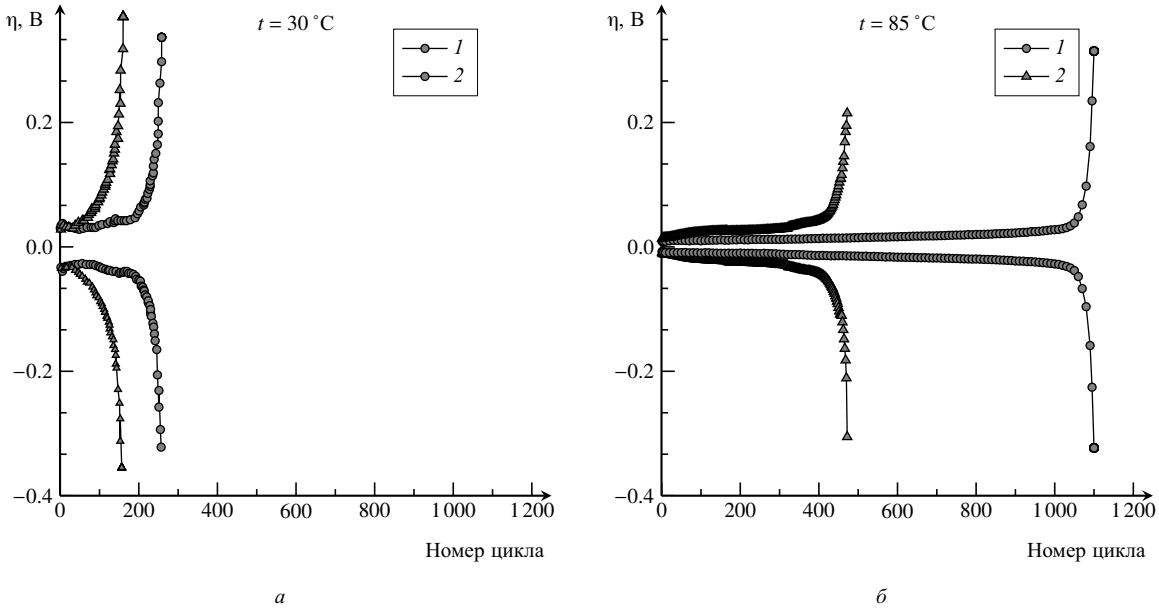


Рис. 4. Влияние полисульфидов лития на длительность циклирования ячеек Li | электролит | Li в сульфолановых растворах при различных температурах: *1* — 0.4M Li_2S_6 в 1M $LiClO_4$ в сульфолане; *2* — 1M $LiClO_4$ в сульфолане. Плотность катодного и анодного тока 0.2 мА/см^2; количество электричества 0.5 мА·ч/см^2

[22]. В присутствии полисульфидов лития поверхность катодно-осаждённого металлического лития быстро пассивируется сульфидом лития (уравнение (6)), в результате этого скорость взаимодействия металлического лития с компонентами электролитной системы (растворителем и анионами литиевых солей) снижается. Именно этим может быть объяснена более высокая длительность циклирования литиевого электрода в присутствии полисульфидов лития.

Увеличение температуры приводит к увеличению скорости взаимодействия металлического лития с полисульфидами лития, присутствующими в электролите. Поэтому увеличение температуры приводит к возрастанию длительности циклирования литиевого электрода.

Для установления состава поверхностной плёнки на литиевом электроде после длительного циклирования ячейки разбирали и с поверхности литиевого электрода с помощью ватного тампона осторожно снимали продукты, присутствующие на его поверхности, и подвергали их химическому анализу. Анализ показал, что состав этих продуктов, как и в случае с SS, может быть описан формулой Li_2S_n ($n \sim 1.5$–2.0).

Необходимо также отметить, что в процессе циклирования симметричной ячейки Li | электролит | Li с электролитами, содержащими полисульфиды лития, происходит постепенное восстановление Li_2S_n(уравнение (6)). В итоге полисульфиды лития, изначально присутствующие в электролите, практически полностью расходуются, что приводит к уменьшению длительности циклирования такой ячейки.

В литий-серных ячейках при заряде происходит регенерация полисульфидов лития в результате окисления короткоцепных и среднецепных полисульфидов лития до длинноцепных полисульфидов лития и серы (уравнения (3)–(5)). Поэтому следует ожидать, что длительность циклирования литиевого электрода в литий-серных ячейках будет значительно выше, чем в полуячейках Li | электролит | Li.

ВЫВОДЫ

Продемонстрировано влияние полисульфидов лития в сульфолановых растворах на циклирование литиевого электрода. Установлено, что введение 0.4M Li_2S_6 в сульфолановые растворы увеличивает эффективность циклирования, длительность циклирования лития на нержавеющей стали и время дезактивации катодных осадков лития. В присутствии полисульфидов лития также увеличивается длительность циклирования металлического литиевого электрода, особенно при высокой температуре (+85 °C). Полагаем, что положительное влияние полисульфидов лития на электрохимическое поведение литиевого электрода обусловлено формированием «сульфидной» межфазной плёнки, обладающей более высокой литий-ионной проводимостью и лучшими защитными свойствами по сравнению с аналогичной плёнкой, образующейся в присутствии $LiClO_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rauh R. D., Abraham K. M., Pearson G. F., Surprenant J. K., Brummer S. B.* // J. Electrochem. Soc. 1979. Vol. 126. P. 523–527.

2. *Yamin H., Peled E.* // J. Power Sources. 1983. Vol. 9. P. 281–287.

3. *Yamin H., Gorenshtein A., Penciner J., Sternberg Y., Peled E.* // J. Electrochem. Soc. 1988. Vol. 135. P. 1045–1048.

4. *Колосницын В. С., Карасева Е. В.* // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 5. С. 548–552.

5. *Li Y., Zhan H., Liu S., Huang K., Zhou Yu.* // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 2945–2949.

6. *Robert D., Rezan D.-C., Mathieu M., Tarascon Jean-Marie* // Electrochem. Commun. 2011. Vol. 13. P. 117–120.

7. *Peled E.* // J. Power Sources. 1983. Vol. 9. P. 253–266.

8. *Колосницын В. С., Кузьмина Е. В., Шеина Л. В., Карасева Е. В., Яковлева А. А.* // Изв. вузов Сер. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, № 3. С. 22–26.

9. *Колосницын В. С., Кузьмина Е. В., Шеина Л. В., Карасева Е. В., Яковлева А. А.* // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20, № 1. С. 143–148.

10. *Мочалов С. Э., Колосницын В. С.* // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : сб. материалов VIII Междунар. конф. Екатеринбург : Изд. дом «Зебра», 2004. С. 180–181.

11. *Мочалов С. Э., Антипин А. В., Колосницын В. С.* // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 3. С. 88–92.

12. *Masashi I., Shin-ichi M., Masayuki M.* // J. Electroanal. Chem. 1999. Vol. 473. P. 279–284.

13. Пат. 2148813 РФ, МКИ. G01N17/00, G01N17/02. Способ определения защитных свойств полимерных покрытий / Колосницын В. С., Черкасов Н. М., Гладких И. Ф., Субаев И. У., Деменева А. А. № 99106716/28; заявл. 26.03.1999; опубл. 10.05.2000.

14. *Колосницын В. С., Карасева Е. В., Иванов А. Л.* // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 5. С. 609–614.

15. *Vincent C. A., Scrosati B.* Modern Batteries. An introduction to electrochemical power sources. 2nd ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1997. 351 p.

16. *Wagner M. W., Liebenow C., Besenhard J. O.* // J. Power Sources. 1997. Vol. 68. P. 328–332.

17. *Besenhard J. O., Wagner M. W., Winter M., Jannakoudakis A. D., Jannakoudakis P. D., Theodoridou E.* // J. Power Sources. l993. Vol. 44, № 1–3. P. 413–420.

18. *Peled E.* // J. Electrochem. Soc. 1979. Vol. 126, № 12. P. 2047–2051.

19. *Aurbach D., Gofer Y., Langzam J.* // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol. 136, № 11. P. 3198–3205.

20. *Kedrinsky I. A., Murygin I. V., Dmitrenko V. E., Abolin O. E., Sukhova G. I., Grudyanov I. I.* // J. Power Sources. 1988. Vol. 22, № 2. P. 99–114.

21. *Howlett P. C., Brack N., Hollenkamp A. F., Forsyth M., MacFarlane D. R.* // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153, № 3. P. A595-A606.

22. *Иванов А. Л.* Электрохимия литиевого электрода в электролитных системах, содержащих полисульфиды лития : дис. ... канд. хим. наук / ИОХ УНЦ РАН. Уфа, 2011.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 3. С. 150–157

УДК 544.643.076.2: 621.3.011.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВНУТРЕННЕГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ ЯЧЕЕК В ПРОЦЕССЕ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ

В. С. Колосницын, Е. В. Кузьмина, С. Э. Мочалов

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Россия

E-mail: kolos@anrb.ru, kuzmina@anrb.ru

Поступила в редакцию 08.07.2013 г.

В работе изучена возможность определения внутреннего сопротивления аккумуляторов импульсным методом с последующим Фурье-преобразованием переходной характеристики. Предложенным методом исследовано изменение внутреннего сопротивления литий-серных ячеек (ЛСЯ) в зависимости от степени заряда и разряда и при длительном зарядно-разрядном циклировании. Показано, что внутреннее сопротивление ЛСЯ максимально в точке, соответствующей переходу между высоковольтной и низковольтной площадками как на зарядных, так и на разрядных кривых. Наиболее сильное увеличение внутреннего сопротивления ЛСЯ происходит на начальных этапах циклирования. Обнаружено, что внутреннее сопротивление ЛСЯ в одном и том же зарядовом состоянии определяется способом достижения данного зарядового состояния. Это связано с различием плотностей продуктов электрохимических реакций, образующихся в положительном электроде при заряде ($\rho(S)$ = 2.07 г/см^3) и разряде ($\rho(Li_2S)$ = 1.63 г/см^3).

Ключевые слова: импеданс, внутреннее сопротивление, прямое Фурье-преобразование, импульс, литий серная ячейка.

In this paper, we investigated the possibility of determining the internal resistance of the battery by pulsed method with followed Fourier transformation in transition characteristics. The changes of internal resistance of lithium sulfur cells were studied in dependence on the discharge and charge depths during continuous cycling by proposed method. It was shown that the internal resistance of lithium sulfur cell was maximal at the point corresponding to the transition between high-voltage and low-voltage plateaus both at the charge curves and at the discharge curves. The most significant increase in the internal resistance of lithium sulfur cells occurs at the initial stages of cycling. It was found that the internal resistance of lithium sulphur cell is governed by the way the state of charge is achieved. This is due to the difference in densities of products, generated in positive electrodes by electrochemical reactions at charge (d(S)=2.07 g/cm^3) and discharge (d(Li_2S)=1.63 g/cm^3).

Key words: impedance, internal resistance, direct Fourier transform, pulse, lithium sulphur cell.

ВВЕДЕНИЕ

Внутреннее сопротивление (импеданс) является одной из наиболее важных характеристик аккумуляторов, поскольку оно ограничивает мощность аккумуляторов и определяет тепловые потери при их заряде/разряде. Внутреннее сопротивление зависит от зарядового состояния аккумуляторов, так как при их заряде и разряде происходят изменения химического состава и электрофизических свойств активных материалов электродов. Поэтому при проектировании батарей, особенно для электро- и гибридного транспорта, необходима информация об изменении внутреннего сопротивления аккумуляторов в зависимости от степени заряда/разряда.

Особенно сильно зарядовое состояние сказывается на внутреннем сопротивлении аккумуляторов с жидкими катодами. В отличие от аккумуляторов с нерастворимыми в электролите активными материалами электродов при заряде и разряде аккумуляторов с жидкими катодами (например, литий-серных аккумуляторов) изменяется состав не только электродов, но и электролитов. Поэтому изменение внутреннего сопротивления аккумуляторов с жидкими катодами может быть существенно больше, чем для аккумуляторов с твёрдыми электродными активными материалами.

Внутреннее сопротивление аккумуляторов можно измерять различными методами, но весьма привлекателен калориметрический метод. В этом методе измеряется тепло, выделяющееся в электрохимической ячейке при поляризации известным током, и внутреннее сопротивление рассчитывается в соответствии с законом Джоуля—Ленца [1]. Однако применение этого метода труднореализуемо.

Наиболее приемлемы методы определения сопротивления аккумуляторов по закону Ома из отклика потенциала на токовое возмущение или отклика тока на возмущение потенциала. Воздействующий сигнал может быть постоянным (DC), переменным (AC) или импульсным [2–4].

Поскольку электрохимические ячейки проявляют ёмкостные и индуктивные свойства, их внутреннее сопротивление не является чисто омическим. Вследствие этого DC методы для измерения внутреннего сопротивления аккумуляторов неприменимы. При использовании AC методов измерений большое значение имеет частота, на которой производятся измерения, так как она значительно влияет на получаемый результат. Часто в качестве меры внутреннего сопротивления аккумулятора принима-

© КОЛОСНИЦЫН В. С., КУЗЬМИНА Е. В., МОЧАЛОВ С. Э., 2013

ют его активное сопротивление, измеренное на некоторой фиксированной частоте, обычно это 1000 Гц. Такой простой и универсальный подход при существующем многообразии типов электрохимических систем и конструкций источников тока нельзя считать правильным.

Частота измерений должна быть достаточно низкой, чтобы независимо от состояния аккумулятора полностью определялись сопротивление электролита и сопротивление электродных реакций. Но следует иметь в виду, что неоправданное понижение частоты приводит к увеличению времени измерений.

Выбор оптимальной частоты измерительного сигнала может быть сделан на основании спектров импеданса аккумулятора, измеренных как в бестоковом режиме, так и при поляризации. Однако измерение и анализ импедансного спектра аккумулятора, а тем более каждого элемента аккумуляторной батареи — сложная техническая задача.

Измерения спектра электрохимического импеданса обычно проводят для каждой частоты спектра отдельно. По мере уменьшения частоты, на которой производят измерение, увеличивается время измерений. Поэтому измерения в широкой полосе частот, особенно в инфранизкочастотной области и при высоком разрешении, приводят к большим временным затратам.

Кроме того, в этом случае возможно нарушение одной из исходных гипотез метода электрохимического импеданса — стационарности объекта измерений [5]. Для обеспечения неизменности параметров электрохимической системы время измерения спектра должно быть минимальным. Наиболее быстро спектр импеданса можно получить импульсным методом [6], регистрируя отклик потенциала на импульс тока или отклик тока на импульс потенциала.

Для измерения сопротивлений аккумуляторов широко применяются импульсные методы с поляризацией аккумуляторной ячейки прямоугольным импульсом тока заданной длительности и амплитуды. Например, для литий-ионных аккумуляторов электромобилей используется метод VDA (Verband der Automobilindustrie) [2] и его модификации [4]. Реакция электрохимической системы на токовое возмущение в виде изменения потенциала записывается и далее анализируется во **временной** области. При таком анализе возникают трудности с нелинейной экстраполяцией кривой изменения потенциала на нулевое время. Несмотря на это, как показано в обзоре [4], определяемые таким способом величины внутреннего сопротивления близки к результатам, полученным калориметрическими измерениями.

Исключить проблемы, связанные с нелинейной экстраполяцией, можно, обрабатывая результаты аналогичного эксперимента в **частотной** области. Отклик потенциала на ступенчатое токовое возмущение есть переходная характеристика. Из неё с помощью преобразования Фурье можно получить частотные характеристики импеданса (спектр).

Целью настоящей работы была оценка возможности использования импульсного метода с обработкой отклика в частотной области для определения внутреннего сопротивления аккумуляторов, а также изучение изменения внутреннего сопротивления лабораторных прототипов литий серных аккумуляторов (ячеек) при длительном зарядно-разрядном циклировании.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования закономерностей изменения импеданса литий-серных ячеек (ЛСЯ) проводили в герметичных двухэлектродных ячейках, изготовленных из нержавеющей стали. Конструкция электродных блоков экспериментальных ячеек была максимально приближена к конструкции реальных литий серных аккумуляторов.

1.1. Подготовка образцов

Серные электроды содержали 70% серы (99.5% Acros), 10% углерода (Ketjenblack EC-600JD, Akzo Nobel) и 20% полиэтиленоксида (MM. 4000000, Aldrich). Диаметр серного электрода составлял 28.5 мм. Литиевые электроды были изготовлены из литиевой фольги (99.9%) толщиной $\approx$ 100 мкм и диаметром 25 мм. Сепаратором служил один слой сепарационного материала Celgard 3501 толщиной 25 ± 1 мкм. Электролит готовили растворением навески трифторметансульфоната лития (CF_3SO_3Li, безводный, 99.9%, Sigma Aldrich) в сульфолане. Содержание влаги в электролитном растворе, определённое методом биамперометрического титрования в среде реактива Фишера, не превышало 0.003–0.004%.

Все операции по приготовлению электролита и сборки ячеек осуществляли в атмосфере сухого воздуха (содержание воды ниже 0.002%).

1.2. Электрохимические измерения

Гальваностатическую поляризацию и импульсное измерение импеданса проводили с помощью потенциостата, специально разработанного и изго-

товленного в лаборатории электрохимии ИОХ УНЦ РАН. Относительная погрешность стабилизации тока составляла 0.1%. Погрешность измерения потенциала — 10 мкВ. Максимальная частота выборки — 200 Гц.

Циклирование ячеек осуществляли в гальваностатическом режиме в диапазоне потенциалов 1.5–2.8 В. Плотность зарядного тока составляла 0.1 мА/см^2, разрядного — 0.2 мА/см^2. Эксперимент выполняли при температуре 30 ± 0.1 °C.

Классические переменно-токовые измерения импеданса ЛСЯ проводили с помощью анализатора Solartron 1250 [7] и потенциостата. Импеданс ячеек регистрировали в диапазоне частот от 10 мГц до 65 кГц с разрешением 5 точек на декаду.

1.3. Измерение импеданса импульсным методом

Отклик физической системы на входное воздействие произвольной формы можно представить в виде передаточной функции, представляющей собой отношение преобразования Лапласа выходного сигнала к преобразованию Лапласа входного сигнала. При переходе от комплексных частот к вещественным используются соответствующие Фурье-преобразования [5, 8]:

$$H(j\omega) = \frac{F(y(t))}{F(x(t))}. \qquad (1)$$

Так же передаточную функцию системы $H(j\omega)$ можно получить из её переходной характеристики a(t) с помощью прямого преобразования Фурье [6]:

$$H(j\omega) = \int_0^\infty d/dt(a(t))\exp(-j\omega t)\,dt, \qquad (2)$$

где $a(t)$ — переходная характеристика, или реакция системы на ступенчатое воздействие.

В измерениях авторы статьи использовали метод с возмущением образца импульсом тока ступенчатой формы и последующей регистрацией изменения потенциала на образце [9, 10]. Если учитывать, что в качестве входного воздействия выбран ток, а переходной характеристикой является изменение потенциала ячейки, приведённое к величине токовой ступени, передаточная функция $H(j\omega)$ имеет смысл импеданса. Тогда выражение (2) будет выглядеть следующим образом:

$$Z(j\omega) = a(0) + \int_0^\infty [(d/dt)(a(t))]\exp(-j\omega t)dt, \qquad (3)$$

где $a(0)$ — начальный скачок переходной характеристики, не зависящий от частоты.

Измерения проводили следующим образом. В определённый момент времени на ток заряда или разряда ячейки накладывали измерительный биполярный токовый сигнал прямоугольной формы (рис. 1). Такая форма аналогична одному полному периоду при переменнотоковых измерениях и предпочтительнее одиночного монополярного импульса, так как суммарное количество заряда, переносимое через ячейку за одно измерение, равно нулю, т. е. образец подвергается минимальному воздействию. Величина токового возмущения ΔI выбиралась таким образом, чтобы амплитуда отклика не превышала нескольких единиц милливольт. Отклик образца в виде изменения потенциала регистрировался дискретными отсчётами $U^+[i]$, $U^-[i]$ с заданным периодом Δt.

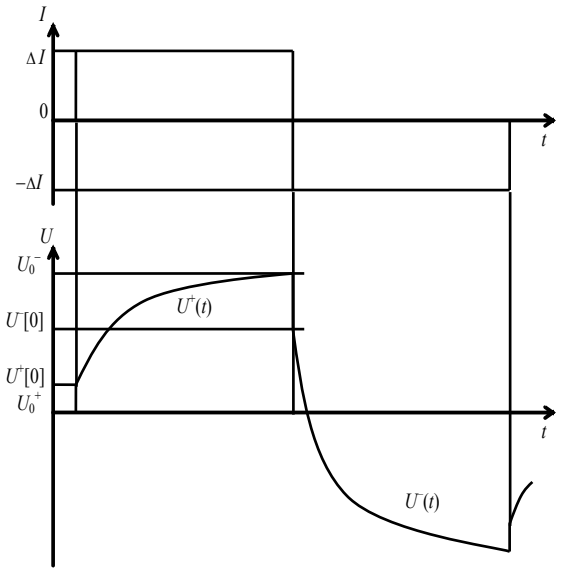


Рис. 1. Импульсный метод измерения импеданса: $I(t)$ — сигнал воздействующий, $U(t)$ — сигнал отклика

Результирующая переходная характеристика формировалась из двух полупериодов откликов усреднением соответствующих отсчётов:

$$a[i] = \left(\frac{U^+[i] - U_0^+}{\Delta I} + \frac{U^-[i] - U_0^-}{-2\Delta I}\right)/2. \qquad (4)$$

При интегрировании переходной характеристики, заданной дискретными отсчётами, интегрирование по уравнению (3) заменяется соответствующим суммированием. В этом случае $a(0)$ равно $a[0]$.

В качестве верхнего предела интегрирования обычно используется длительность поляризующего импульса и регистрации отклика. Более точные результаты получаются при ограничении верхнего предела интегрирования величиной $T = 1/2f = \pi/\omega$, определяемой частотой, на которой рассчитывается импеданс, что соответствует расчёту импеданса на

первой гармонике. Понятно, что использовать алгоритмы расчёта, основанные на быстром преобразовании Фурье, в этом случае невозможно, однако при современных вычислительных возможностях не является проблемой прямое вычисление дискретного преобразования при произвольном количестве точек.

Спектры импеданса измеряли в двух—трёх десятках точек на зарядных и разрядных кривых. Отсчёты переходной характеристики снимали через 15 миллисекунд, величина выборки — от 500 до 4 тысяч точек на одну переходную характеристику. Спектры рассчитывали в полосе частот 0.035–5 Гц с разрешением 15 частот на декаду.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На зарядно-разрядных кривых ЛСЯ (рис. 2, *а*, *б*) наблюдаются две площадки (≈2.4 и ≈2.2 В), соответствующие электрохимическому превращению молекулярной серы и полисульфидов лития. При разряде ЛСЯ сначала происходит электрохимическое восстановление молекулярной серы до полисульфидов лития, например до Li_2S_4 (уравнение (5)). Этому процессу соответствует высоковольтная площадка на разрядной кривой (см. рис. 2, *а*):

$$S_8 + 4e^- \rightarrow 2S_4^{2-}. \qquad (5)$$

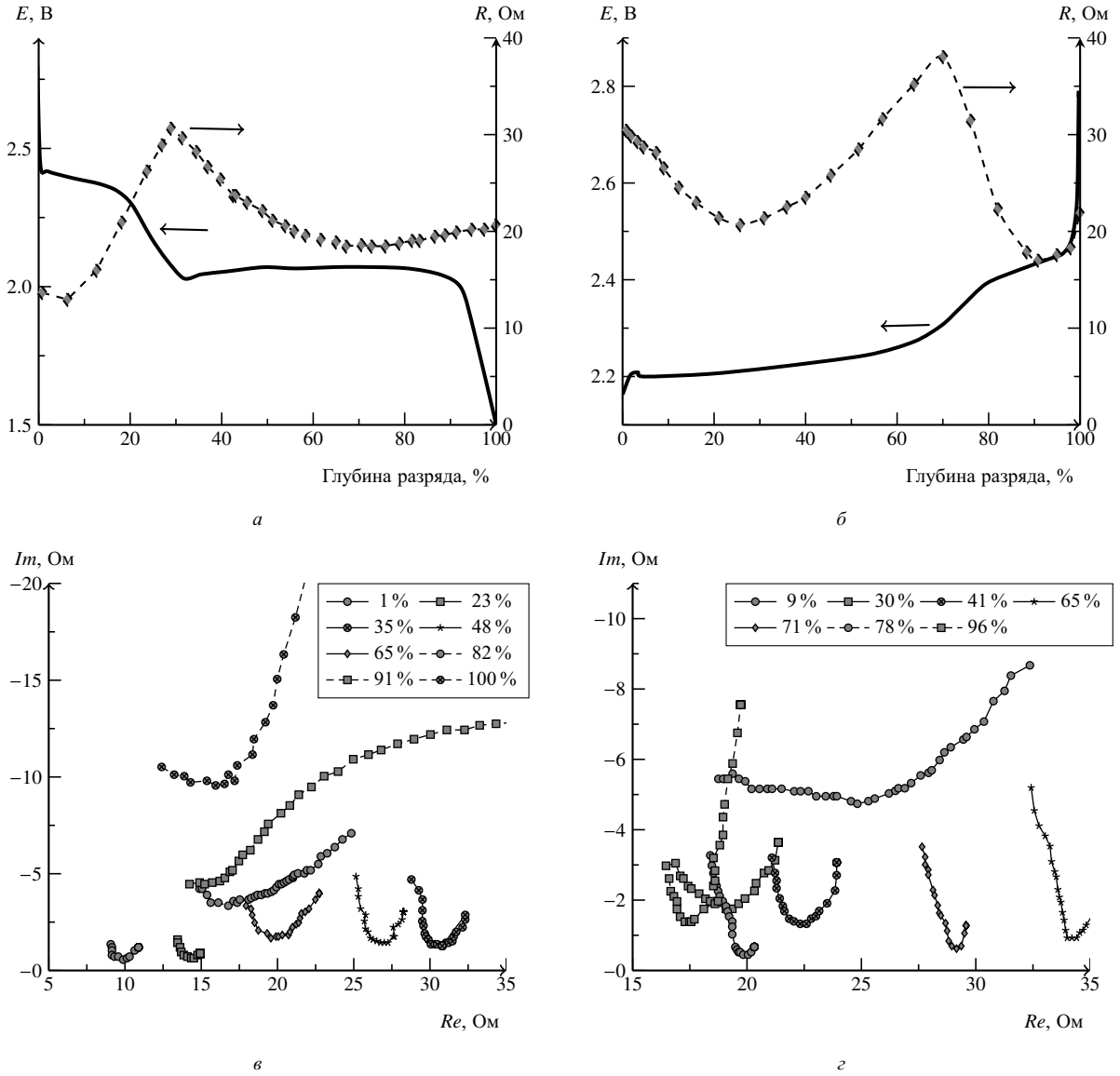


Рис. 2. Нормированные разрядная (*а*) и зарядная (*б*) кривые. Изменение внутреннего сопротивления ячеек при разряде (*а*) и заряде (*б*). Фрагменты годографов импеданса ЛСЯ (*в*, *г*) в диапазоне частот 0.035–5.0 Гц. В легенде указаны глубины разряда (*в*) и заряда (*г*)

Далее образовавшиеся полисульфиды лития электрохимически восстанавливаются до дисульфида и сульфида лития (уравнение (6)). Этому процессу соответствует низковольтная площадка (см. рис. 2, *а*):

$$S_4^2 - + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow S_2^{2-} + 2Li_2S\downarrow. \qquad (6)$$

При заряде ЛСЯ протекают обратные процессы. Первоначально короткоцепные полисульфиды лития электрохимически окисляются до длинноцепных полисульфидов лития (уравнение (7), низковольтная площадка, см. рис. 2, *б*). Например:

$$2S_2^{2-} \rightarrow S_4^{2-} + 2e^-. \qquad (7)$$

После израсходования короткоцепных полисульфидов лития образовавшиеся длинноцепные полисульфиды лития электрохимически окисляются до элементарной серы (уравнение (8), высоковольтная площадка, рис. 2, *б*):

$$2S_4^{2-} \rightarrow S_8 + 4e^-. \qquad (8)$$

Годографы импеданса ЛСЯ, полученные импульсным методом (диапазон частот 0.035–5 Гц), вне зависимости от зарядового состояния ячеек имеют V-образную форму (рис. 2, *в*, *г*). Для интерпретации данных, полученных импульсным методом, нами был зарегистрирован годограф импеданса аналогичной ЛСЯ классическим переменно-токовым методом в широком диапазоне частот 10 мГц–65 кГц (рис. 3).

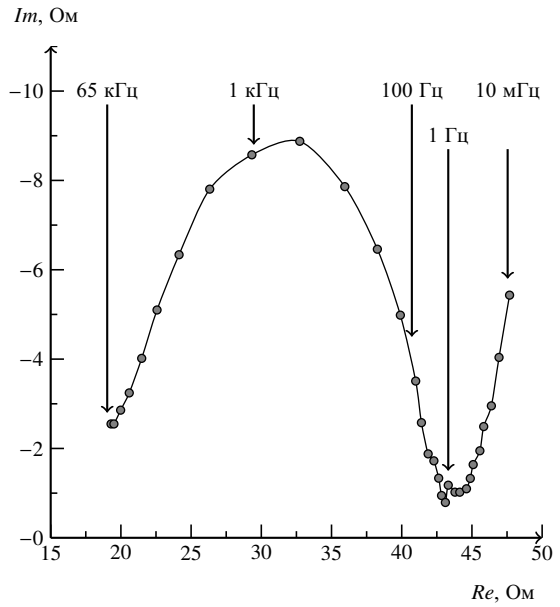


Рис. 3. Годограф импеданса неполяризованной ЛСЯ в полосе частот 10 мГц – 65 кГц

Форма полученного годографа импеданса ЛСЯ характерна для годографов импеданса ЛСЯ различного состава [11–13] и представляет собой комбинацию вырожденной полуокружности и прямолинейного участка в низкочастотной области.

Высокочастотную полуокружность годографа импеданса ЛСЯ обычно связывают с сопротивлением переноса заряда. Экстраполяция полуокружности на бесконечно большую частоту соответствует сопротивлению электролита, содержащегося в межэлектродном пространстве. Низкочастотную ветвь относят к диффузии в катоде.

Согласно литературным данным формы годографов импеданса ЛСЯ практически не зависят от химического состава электролита [12, 14–17] и положительного электрода [14, 17–22], модификации поверхности положительного электрода [23, 24], природы связующего [11, 14, 24], температуры [25, 26] и т. д.

Единственным фактором, оказывающим влияние на формы годографов импеданса ЛСЯ, является глубина её разряда (DoD) [11–14, 22, 25]. Годограф импеданса ЛСЯ, разряженных до 30–40% DoD, представляет собой комбинацию вырожденной полуокружности и диффузионной ветви [11–13]. Для ячеек разряженных свыше 30–40% DoD годограф импеданса состоит из двух вырожденных полуокружностей и диффузионной ветви [11–13, 22]. Важно отметить, что независимо от глубины разряда ЛСЯ в области частот 0.01–100 Гц при переходе от полуокружности к диффузионной ветви наблюдается характерный минимум (V-образный участок).

Таким образом, из сопоставления годографов импеданса, измеренных импульсным методом (см. рис. 2, *в*, *г*) и классическим переменно-токовым методом (см. рис. 3), следует, что положение минимумов на годографах импеданса, полученных импульсным методом, соответствует сумме сопротивлений электролита и электродных реакций ЛСЯ.

Анализируя рис. 3 и данные, приведённые в статьях [11–13, 16], можно сделать два важных вывода.

1. Традиционной частоте 1000 Гц, на которой обычно производятся измерения внутреннего сопротивления ХИТ, на комплексной плоскости соответствует достаточно произвольная точка, которая не отражает реальное внутреннее сопротивление ячейки. Импеданс, измеряемый на этой частоте, гораздо меньше суммы сопротивлений электролита и электродных реакций. Для корректного определения внутреннего сопротивления ЛСЯ измерения необходимо проводить на гораздо более низких частотах. Кроме того, понижение частоты измерений

соответствует приближению к постояннотоковому режиму, в котором реально работает ячейка.

2. Низкочастотная часть спектра сосредоточена в очень малой области на комплексной плоскости, т. е. при частотах 0.01–100 Гц импеданс ячейки слабо зависит от частоты, и измерения в этой полосе дают устойчивое значение внутреннего сопротивления, наиболее адекватно описывающее поведение ячейки на постоянном токе. Именно этот участок авторы статьи регистрируют импульсным методом. В этой полосе частот импеданс ячейки является практически активным, реактивная составляющая пренебрежимо мала, тангенс угла сдвига фаз не превышает 0.2 для всех степеней заряда. Величину импеданса в этой точке более обоснованно можно считать внутренним сопротивлением ячейки.

Анализ полученных результатов показал, что глубина разряда ячейки (величина DoD) оказывает влияние на форму годографов импеданса, измеренных импульсным методом (см. рис. 2). При высоких степенях разряда (DoD>80%) минимум на годографе импеданса размыт, а при более низких степенях разряда (DoD < 80%) он чёток.

Известно, что при заряде и разряде ЛСЯ происходит изменение составов электролита и положительного электрода [27–31]. В полностью заряженных ЛСЯ, электролит содержит небольшое количество растворённых длинноцепных полисульфидов лития, а серный электрод — элементарную серу, которая размещена в макропорах электрода, а также микро- и мезопорах углерода, входящего в состав серного электрода. Годограф импеданса заряженной ЛСЯ представляет собой чётко выраженную V-образную кривую с минимумом, положение которого определяет внутреннее сопротивление ячейки (см. рис. 2, *в*).

По мере разряда ЛСЯ V-образный годограф импеданса постепенно уширяется, а положение минимума смещается в область больших значений сопротивлений. Такие изменения в форме и положении годографа импеданса отражают изменения в свойствах электролита и положительного электрода ЛСЯ.

Как было сказано выше, на начальной стадии разряда ЛСЯ (DoD ≈ 0–30%) происходит восстановление серы до длинноцепных полисульфидов лития (высоковольтная площадка на разрядной кривой), которые хорошо растворяются в электролитном растворе. Растворение полисульфидов лития в электролите увеличивает его вязкость и снижает электропроводность. Именно снижением электропроводности электролита и объясняется смещение положения годографа импеданса в область высоких значений сопротивлений. Уширение годографа импеданса ЛСЯ также, вероятно, связано с изменением транспортных свойств электролита, приводящим к снижению скорости переноса заряда и внутриэлектродным диффузионным затруднениям.

После того как вся элементарная сера восстановится до среднецепных полисульфидов лития (степень полисульфидности 3–4) начинается восстановление серы, входящей в состав полисульфдов лития (низковольтная площадка на разрядной кривой). При восстановлении среднецепных полисульфидов лития происходит образование дисульфида и сульфида лития. Сульфид лития в электролитах не растворим и поэтому осаждается в порах положительного электрода и на поверхности углеродных частиц. Содержание полисульфидов лития в электролите снижается, вследствие чего его электропроводность увеличивается.

Происходящие изменения в составах электролита и серного электрода отражаются на годографах импеданса. По мере разряда ЛСЯ на низковольтной площадке годограф импеданса продолжает смещаться в область меньших сопротивлений, а его форма становиться всё более «размытой». Смещение годографа в область низких сопротивлений обусловлено увеличением электропроводности электролитного раствора по мере восстановления растворённых полисульфидов лития. Уширение годографа импеданса отражает ухудшение транспортных свойств положительного электрода и границы углерод—электролит из-за осаждения сульфида лития.

При заряде ЛСЯ происходят аналогичные изменения в форме годографов импеданса, но в обратном порядке.

Для иллюстрации возможности применения описанного метода **в диагностике** состояния ЛСЯ на рис. 4 приведены зависимости внутреннего сопротивления ячейки, определённые в точке минимума мнимой составляющей импеданса, от степени заряда и разряда ячейки для нескольких циклов. Аналогичные зависимости были получены переменнотоковым методом в работах [11–13] для ЛСЯ, различающихся составами электролитов и положительных электродов.

Максимум внутреннего сопротивления ячеек воспроизводится от цикла к циклу на протяжении всего зарядно-разрядного циклирования и соответствует такому зарядовому состоянию ячейки, в котором концентрация полисульфидов лития в электролите максимальна. Также можно отметить, что сопротивление ЛСЯ, соответствующее высоковольтным участкам на разрядных кривых

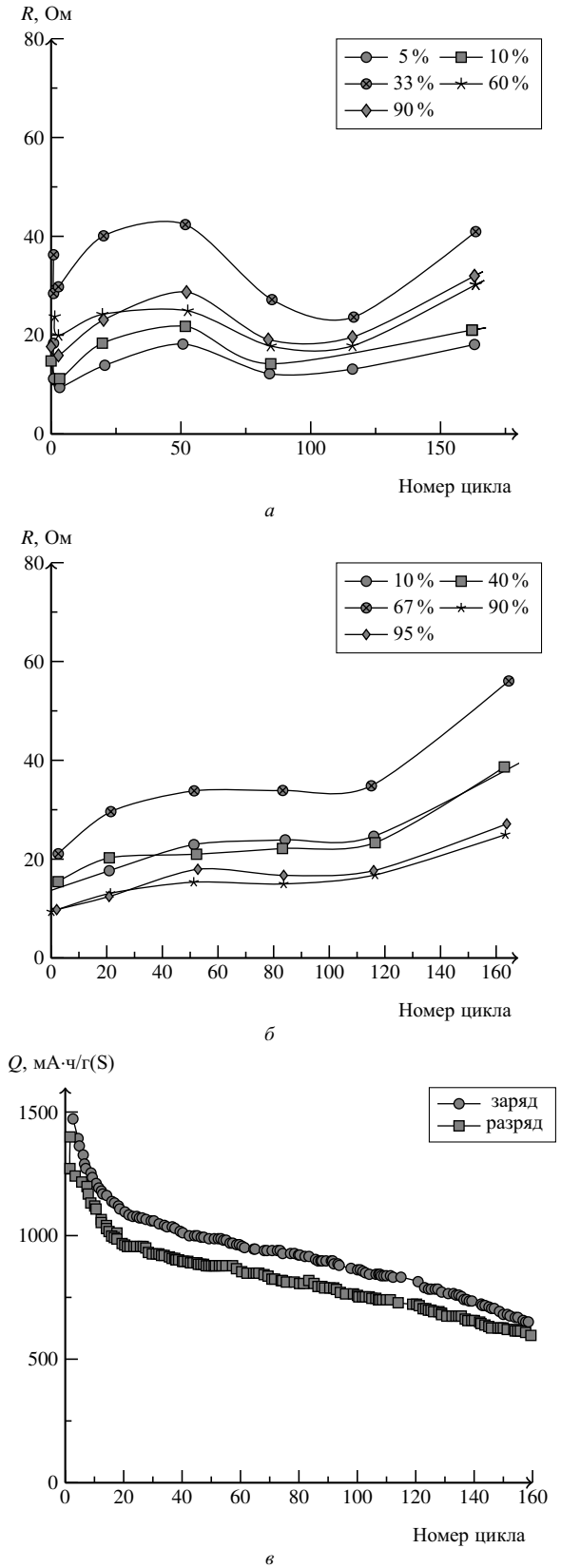


Рис. 4. Кривые изменения внутреннего сопротивления ячейки, найденного при разряде (*а*) и заряде (*б*), а также ёмкости ЛСЯ от количества циклов (*в*). В легенде указана глубина разряда (*а*) и заряда (*б*) ячейки

(электрохимическим превращениям серы), ниже, чем сопротивление, соответствующее низковольтным площадкам (электрохимическим превращениям полисульфидов лития). Это указывает на более высокие константы скоростей электрохимического окисления и восстановления серы, чем полисульфидов лития.

Для ЛСЯ характерно снижение ёмкости и изменение внутреннего сопротивления (рис. 4) в процессе длительного зарядно-разрядного циклирования [32, 33]. Формы кривых изменения внутренних сопротивлений ЛСЯ в зависимости от количества циклов измеренных в одном и том же зарядовом состоянии на стадии разряда (рис. 4, *а*) и на стадии заряда (рис. 4, *б*) существенно различаются.

Первоначальный (до 15–20-го цикла) спад разрядной ёмкости ЛСЯ (0.7–1.5% за цикл относительно разрядной ёмкости на 1-м цикле, рис. 4, *в*) сопровождается увеличением их внутреннего сопротивления, измеренного на стадии разряда и заряда (рис. 4, *а*, *б*). Внутреннее сопротивление ячейки, измеренное при разряде на первом цикле, выше, чем измеренное при разряде на втором цикле.

Вероятно, что первоначальное увеличение сопротивления ЛСЯ обусловлено формированием поверхностной пассивирующей плёнки на литиевом электроде, а также перераспределением активного компонента по объёму положительного электрода.

После 15–20-го цикла скорость снижения ёмкости стабилизируется и составляет примерно 0.2–0.4% за цикл относительно разрядной ёмкости на первом цикле. При этом внутреннее сопротивление ячеек, измеренное в процессе заряда и разряда, слабо увеличивается. С 60-го цикла внутреннее сопротивление, измеренное на стадии разряда (рис. 4, *а*), несколько понижается и со 120-го цикла начинает вновь возрастать. Внутреннее сопротивление, измеренное на стадии разряда, постоянно увеличивается, отличается только скорость его изменения (рис. 4, *б*).

Различия в динамике изменения сопротивлений ЛСЯ при разряде и заряде (см. рис. 4), вероятно, обусловлены различиями в свойствах твёрдых продуктов, образующихся при заряде и разряде, и характере их распределения по объёму положительного электрода. При разряде образуется сульфид лития, который обладает меньшей плотностью (1.63 г/см^3), чем элементарная сера (2.07 г/см^3). Поэтому сульфид лития занимает больший электродный объём, чем сера, и сильнее пассивирует положительный электрод. Особенно сильно пассивация сказывается на свойствах положительного электрода после продолжительного циклирования, так как

при длительном циклировании протекают процессы, необратимо ухудшающие физические свойства электрода.

При заряде образуется элементарная сера, которая благодаря своей большей плотности в меньшей степени пассивирует положительный электрод. Поэтому свойства заряженного положительного электрода в процессе длительного циклирования изменяются незначительно.

ВЫВОДЫ

Показана возможность измерения внутреннего сопротивления ЛСЯ по точке характерного минимума на годографе импеданса (0.035–5 Гц), полученного импульсным методом с гальваностатическим возмущением образца.

Установлено, что для ЛСЯ независимо от степени заряда импеданс в полосе частот 0.035–5 Гц слабо зависит от частоты, является практически активным и соответствует сумме сопротивлений электролита и электродных реакций.

Предложенным методом изучено изменение внутреннего сопротивления ЛСЯ в зависимости от степени заряда и разряда. Показано, что внутреннее сопротивление ЛСЯ максимально в точке, соответствующей переходу между высоковольтной и низковольтной площадками как на зарядных, так и на разрядных кривых. Наиболее сильное увеличение внутреннего сопротивления ЛСЯ происходит на начальных этапах циклирования.

Обнаружено, что внутреннее сопротивление ЛСЯ в одном и том же зарядовом состоянии определяется способом достижения данного зарядового состояния. Это связано с различием в свойствах продуктов электрохимических реакций, образующихся в положительном электроде при заряде (сера, $\rho = 2.07$ г/см^3) и разряде (сульфид лития, $\rho = 1.63$ г/см^3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kobayashi Y., Miyashiro H., Kumai K., Takei K., Iwahori T., Uchid, I.* // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149. P. A978–A982.

2. Verband der Automobilindustrie. URL: http://www.vda.de (дата обращения: 27.05.2013).

3. *Min G. G., Ko Y., Kim T.-H., Song H.-K., Kim S. B., Park S.-M.* // J. Electrochem. Soc. 2011. V158. P. A1267–A1274.

4. *Schweiger H.-G., Obeidi O., Komesker O., Raschke A., Schiemann M., Zehner C., Gehnen M., Keller M., Birke P.* // Sensors. 2010. Vol. 10. P. 5601–5625.

5. *Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В.* Электрохимический импеданс. М. : Наука, 1991. 336 с.

6. *Гольденберг Л. М., Матюшкин Б. Д., Поляк М. Н.* Цифровая обработка сигналов. М.: Радио и связь, 1985.

7. Solatron Analytical. URL: www.solartronanalytical.com (дата обращения: 27.05.2013).

8. *Goldman S.* Transformation calculus and electrical transient. New York: Prentice-Hall, 1949. 439 p.

9. *Barsoukov E., Ryu S. H., Lee H.* // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 536. P. 109–122.

10. *Мочалов С. Э., Колосницын В. С.* // Приборы и техника эксперимента. 2000. № 1. С.60–63.

11. *Yuan L., Qiu X., Chen L., Zhu W.* // J. Power Sources. 2009. Vol. 189. P. 127–132.

12. *Ahn W., Kim K.-N., Jung K.-N., Shin K.-H., Jin C.-S.* // J. Power Sources. 2012. Vol. 202. P. 394–399.

13. *Колосницын В. С., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Мочалов С. Э.* // Электрохимия. 2011. Т. 47, № 7. С. 845–850.

14. *Choi J.-W., Kim J.-K., Cheruvally G., Ahna J.-H., Ahn H.-J., Kim K.-W.* // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. P. 2075–2082.

15. *Zheng W., Liu Y. W., Hua X. G., Zhang C. F.* // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 1330–1335.

16. *Rao M., Geng X., Li X., Hua S., Li W.* // J. Power Sources. 2012. Vol. 212. P. 179–185.

17. *Wang J., Chen J., Konstantinov K., Zhao L., Ng S. H., Wang G. X., Guo Z. P., Liu H. K.* // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 4634–4638.

18. *Zhang B., Lai B. C., Zhou Z., Gao X. P.* // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 3708–3713.

19. *Chen J. J., Jia X., She Q. J., Wang C., Zhang Q., Zheng M. S., Dong Q. F., Chen J. J.* // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55. P. 8062–8066.

20. *Yuan L., Yuan H., Qiu X., Chen L., Zhu W.* // J. Power Sources. 2009. Vol. 189. P. 1141–1146.

21. *Wang J. Z., Lu L., Choucairc M., Stride J. A., Xu X., Liu H. K.* // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 7030–7034.

22. *Rao M., Song X., Cairns E. J.* // J. Power Sources. 2012. Vol. 205. P. 474–478.

23. *Agostini M., Latini A., Panero S., Sun Y. K., Scrosati B.* // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159. iss. 4. P. A390–A395.

24. *Choi Y. J., Chung Y. D., Baek C. Y., Kim K. W., Ahn H. J., Ahn J. H.* // J. Power Sources. 2008. Vol. 184. P. 548–552.

25. *Liang X., Wen Z., Liu Y., Zhang H., Huang L., Jin J.* // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 3655–3658.

26. *Ryu H. S., Ahn H. J., Kim K. W., Ahn J. H., Cho K. K., Nam T. H., Kim J. U., Cho G. B.* // J. Power Sources. 2006. Vol. 163, P. 201–206.

27. *Dominiko R., Demir-Cakan R., Morcrette M., Tarascon J. M.* // Electrochem. Comm. 2011. Vol. 13. P. 117–120.

28. *Kumaresa K., Mikhaylik Y., White R. E.* // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155. iss. 8. P. A576–A582.

29. *Diao Y., Xie K., Xiong S., Hong X.* // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159. iss.. 4. P. A421–A425.

30. *Hagen M., Schiffels P., Hammer M., Dörfler S., Tübke J., Hoffmann M. J., Althue H., Kaskelc S.* // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160. iss. 8. P. A1205–A1214.

31. *Li Y., Zhan H., Liu S., Huang K., Zhou Y.* // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 2945–2949.

32. *Колосницын В. С., Карасева Е. В.* // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 5. С. 548–552.

33. *Zhang S. S.* // J. Power Sources. 2013. Vol. 231. P. 153–162.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 3. С. 158–162

УДК 66.048.6-542.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА ОКСИДНОЙ СОЛНЕЧНОЙ ЯЧЕЙКИ

Т. Н. Патрушева[1], Г. И. Сухова[2], Е. П. Гришина[1], Е. А. Чудинов[2], А. С. Попов[1], А. В. Рыженков[1]

[1]*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*
[2]*Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия*

E-mail: Pat55@mail.ru
Поступила в редакцию 28.06.13 г.

Исследованы свойства солнечных ячеек с квазитвёрдыми электролитами на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) с добавкой ионной жидкости. Сделаны попытки повышения проводимости электролита введением жидкого литиевого электролита.
Ключевые слова: солнечная батарея, квазитвёрдый электролит, проводимость.

Properties of Dye Solar Cells with quasi solid electrolytes based on PEG have been investigated. The attempts to enhance the electrolyte conductivity was made with Li electrolyte introduction.
Key words: dye solar battery, quasi solid electrolytes, conductivity.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие солнечной энергетики сдерживается высокой стоимостью монокристаллического кремния, а также недостаточной эффективностью дешёвых оксидных солнечных батарей. При этом возможность более масштабного изготовления солнечных элементов с красителем, их свойство работать в условиях естественного освещения и в тени делает их весьма перспективными в качестве возобновляемых источников энергии [1]. Оксидные солнечные ячейки, генерирующие фотоэдс, содержат в своём составе электролит, который предназначен для переноса заряда между фотоактивным материалом и коллектором светового тока. Составы электролитов не отличаются разнообразием, и до настоящего времени для повышения их эффективности требуются дополнительные исследования.

Одной из важных задач повышения эффективности оксидных солнечных элементов является поиск и разработка электролитов, обеспечивающих перенос носителей заряда в ячейке, при этом переход к полимерным и твёрдым электролитам обеспечит компактность солнечной ячейки и возможность её длительной работы.

В настоящее время наиболее эффективные оксидные солнечные элементы содержат органический жидкий электролит, помещённый между пористым анодом из оксида полупроводника и платинированным катодом в виде тонких плёнок, нанесённых на прозрачные оксидные электроды на стекле [2]. Жидкие электролиты являются агрессивными средами для красителя и приводят к разгерметизации ячейки. Поэтому целесообразно заменить жидкие электролиты твёрдыми полимерными электролитами.

Большое внимание к таким квазитвёрдым электролитам обусловлено тем, что синтетические полимеры обладают высокой коррозионной стабильностью, позволяют на их основе создавать электрохимические системы с достаточно высокими энергетическими характеристиками, облегчённой конструкции, экологически чистые, безопасные, более дешёвые для самого разного функционального назначения. Полимеры с эквивалентной массой 900–1000 г/экв могут медленно растворяться в этаноле, диметилформамиде и других растворителях. Это свойство является важным, поскольку даёт возможность получать на поверхности электродов различных электрохимических систем тонкие плёнки твёрдого полимерного электролита путём нанесения раствора и выпаривания растворителя при небольшом нагревании. Электроды с тонким слоем обычно относят к классу химически модифицированных электродов, т. е. на их поверхности нанесены молекулярно организованные химические системы, предназначенные для целенаправленного изменения электрохимических, каталитических или оптических свойств электродов. Для модификации электродной поверхности полимерами используют адсорбционные, химические, электрохимические способы. Толщину электродного покрытия можно изменять по мере необходимости (от микрон до нанометров).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Чаще всего понятие «электролит» относят к жидким растворам и расплавам веществ, хотя давно известны многие твёрдые вещества, обладающие ионной проводимостью. Твёрдыми полимерны-

© ПАТРУШЕВА Т. Н., СУХОВА Г. И., ГРИШИНА Е. П., ЧУДИНОВ Е. А., ПОПОВ А. С., РЫЖЕНКОВ А. В., 2013

ми электролитами (ТПЭ) называют вещества, имеющие полимерное строение, причём в состав полимеров входят функциональные группы, способные к диссоциации с образованием катионов или анионов, направленное движение которых внутри структуры полимера обусловливает его ионную проводимость.

Например, наиболее широко известный представитель ТПЭ — «Nafion», который представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, способные к обмену с внешней средой электростатически связанными катионами [3]. Ионная проводимость этого ТПЭ обусловлена движением катионов, поэтому подобные электролиты получили название катионных или (по аналогии с ионообменными смолами) катио-нообменных. Величину проводимости (скорость транспорта заряда) принято оценивать через коэффициент диффузии заряженных частиц. Например, скорость диффузии ионов натрия в мембране составляет $1 \cdot 10^{-6}$ см^3/с, что сравнимо с коэффициентом диффузии этих ионов в концентрированном водном растворе хлорида натрия.

В качестве матрицы для полимерных электролитов применяли поливинилпиридин (ПВП), который состоит из углеродных полимерных цепей, имеющих функциональные пиридиновые группы, способные электростатически или координационно связывать анионы (относится к группе анионообменных) [3]. Полиэтиленгликоль (ПЭГ) также состоит из полимерных цепей полиэтилена с гидроксильными функциональными группами. В матрице ПЭГ кристаллические области представляют собой сферы, состоящие из многих пластинок (чешуек), названных сферулитами.

Для электролитов на основе ПЭГ проблемой является высокая вязкость. Существенное повышение проводимости может быть получено, если ввести в полимер низковязкую ионную жидкость, которая действует как пластификатор, уменьшая плотность матрицы ПЭГ-полимера. Сообщалось [4] о применении в солнечной ячейке мембранного полимера (ПЭГ:KI:I_2) с низковязкой ионной жидкостью, т. е. 1-этил, 3-метилимидозолом и 3-флюрометилсульфамилимидом с вязкостью 34 сПз при комнатной температуре, показавшего при комнатной температуре проводимость, равную $8.8 \cdot 10^{-3}$ См/см. Если для чистого ПЭГ проводимость составляет 10^{-9} См/см, то при введении добавки к ПЭГ:KI:I_2 её величина достигает в условиях окружающей среды $8.82 \cdot 10^{-5}$ См/см.

Из-за добавки ионной жидкости уменьшается размер сферулитов, в то же время аморфная область увеличивается. Добавка низковязкой жидкости уменьшает плотность ПЭГ. Сообщалось также [5], что для проводимости ионов всегда предпочтительны аморфные области, что приводит к улучшению механизма передачи заряда в устройстве и, следовательно, к увеличению эффективности работы ячейки. Повышение эффективности работы солнечной ячейки с электролитом обусловлено лучшей проводимостью в мембранах и низкой плотностью матрицы полимерного электролита с добавкой ионной жидкости.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды оксидной солнечной ячейки были изготовлены экстракционно-пиролитическим методом [6], который позволяет нанести плёночные электроды на масштабные поверхности, что важно для изготовления солнечных элементов на стеклянных фасадах зданий. Экстракционно-пиролитический метод [7] отличается тем, что рабочие растворы для нанесения плёнок получают экстракцией металлов из растворов неорганических солей, которые смешивают в заданной стехиометрии после уточнения концентрации металлов в каждом экстракте. При этом имеется возможность использования дешёвого вторичного сырья. Полученные стабильные прекурсоры наносят на стеклянные подложки и переводят их в твёрдое состояние оксида путём термической обработки на воздухе.

Проводящие плёнки InSnO были получены на стекле после циклического нанесения 10 слоёв экстрактов с последующим пиролизом каждого слоя при 600 °C в течение 3 минут. Толщина плёнки была оценена расчётом расклинивающего давления на основании поверхностного натяжения раствора и составляла 300 нм. Размер зерна в плёнке составил 10 нм. Сопротивление полученных плёнок составляло 0.7–1 кОм.

Фотоактивный слой TiO_2 на стекле, покрытом проводящим слоем InSnO, также был нанесён экстракционно-пиролитическим методом. Проведённый рентгенофазовый анализ плёнок показал, что плёнки TiO_2 имеют зернистую структуру с размером зёрен 30–50 нм.

В качестве красителя использовали экстракт рутения. Исследования процесса адсорбции красителя на фотоактивном слое в течение 2–24 часов показали, что для пропитки достаточно нанесения раствора с последующим высушиванием в течение 2 часов.

Таким образом, вся ячейка изготавливалась в едином технологическом цикле экстракционно-пиролитическим методом. Для проведения измере-

ний была изготовлена солнечная ячейка с плёночными электродами на стекле с плёнкой InSnO и слоем TiO_2, окрашенным экстрактом рутения. Противоэлектродом служила плёнка InSnO. Структура солнечной ячейки изображена на рис. 1.

Конструкция включает в себя: фотоанод *1*, катод (положительный электрод) *2*, электролит *3*, а также герметизационные спаи *11*. Фотоанод *1* состоит из прозрачной подложки *10*, слоя пористого металло-оксидного полупроводника *8*, адсорбирующего молекулы красителя, и сформированного поверх полупроводниковой оксидной прозрачной проводящей плёнки *9*. На полупроводниковую пористую плёнку *8* адсорбируются молекулы красителя *7*, сенсибилизирующие «губчатый» слой частиц металло-оксидного полупроводника TiO_2, и затем пористая плёнка *8* пропитывается электролитом *3*. Противоположный электрод — катод *2* — в конструкции представляет собой прозрачную подложку *4* со сформированной прозрачной электропроводящей плёнкой *5*, отводящей сгенерированную электроэнергию и покрытой тонким слоем платины *6*.

Токопроводящее стекло с покрытием TiO_2, сенсибилизированным красителем, делили на несколько частей для испытания отдельных образцов электролитов. Таким образом достигалась достаточно хорошая воспроизводимость результатов работы ячейки, производительность которой зависит от сопротивления токопроводящего слоя.

В качестве электролита исследовали полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1500 с добавкой бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImBr), полученного в Институте химии растворов (г. Иваново) [8]. Такие электролиты имеют электронодонорные группы (–O–), способные к координационным взаимодействиям. Они имеют аморфную структуру и хорошо растворяются в большинстве органических растворителей. Было установлено, что добавка ПЭГ: BMImBr при соотношении компонентов 1:3 способствует образованию фазово-устойчивого композита с достаточной ионной проводимостью. При температуре 20 °C система показывает электропроводность на уровне 10^{-5} См/см, характерную в этих условиях для большинства твёрдых электролитов [8].

В наших экспериментах проведены исследования работы солнечных ячеек с электролитами на основе ПЭГ с ионной жидкостью BMImBr. Кроме того, проведены исследования электролитов смешанного типа, полученные введением небольшого количества жидкого электролита на основе пропиленкарбоната с перхлоратом лития (ПК+1 М $LiClO_4$), используемого для литиевых источников тока [9, 10]. Исследуемый электролит наносился в виде тонкой плёнки на фотоанод, сенсибилизированный красителем в условиях окружающей среды.

Изготовленная ячейка присоединялась к миллиамперметру с помощью проводов, припаянных к проводящим электродам InSnO. Проводились измерения светового тока короткого замыкания с использованием сфокусированной лампы мощностью 20 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования солнечных ячеек с различными электролитами представлены в табл. 1, 2. Из табл. 1 видно, что ячейка с соотношением концентраций ПЭГ:BMImBr (1:1) показывает уровень фототока ниже, чем ячейка с соотношением ПЭГ:BMImBr (3:1). Таким образом, для получения эффективного квазитвёрдого электролита требуется небольшая добавка ионной жидкости.

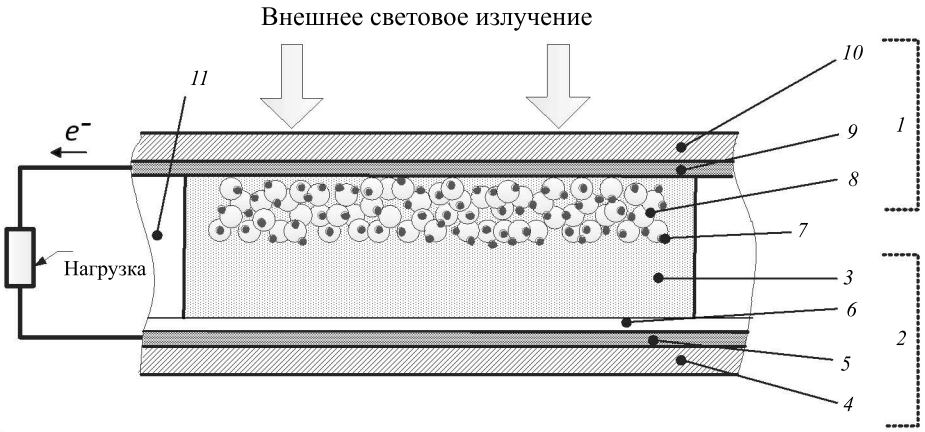


Рис. 1. Модель солнечной ячейки состава InSnO/TiO_2/Ru-экстакт-электролит-InSnO на стекле

Таблица 1

Зависимость тока коротко замыкания оксидной солнечной ячейки от состава электролита

Электролит, соотношение компонентов		Световой ток короткого замыкания,мА/см^2
ПЭГ:BMImBr	1 M $LiClO_4$ в ПК, мл	
1:1	—	0.04
3:1	—	0.10
3:1	0.01	0.20
3:1	0.02	0.30
3:1	0.03	0.24

Таблица 2

Значения фототока короткого замыкания в оксидных ячейках без красителя и с красителем

Электролит, соотношение			Плотность тока, мА/см^2 Ti_2ZnO_4 (без красителя)	Плотность тока, мА/см^2 Ti_2ZnO_4 + Ru (с красителем)
ПЭГ	BMImBr	ПК + 1 M $LiClO_4$		
3	1	0.01	0.0375	0.200
3	1	0.02	0.0285	0.500
3	1	0.03	0.0210	0.375
Раствор ПК 1 M $LiClO_4$			0.0200	0.400

Жидкий электролит ПК+1 M $LiClO_4$ достаточно хорошо зарекомендовал себя при использовании для литиевых источников тока. Его проводимость достигает $6{\cdot}10^{-2}$ См/см [9, 10]. Кроме того, жидкий электролит на основе пропиленкабоната хорошо смешивается с ПЭГ и ионной жидкостью, а также не является коррозионно активным. Для получения композитного электролита жидкий электролит ПК+1 M $LiClO_4$ был добавлен в электролит ПЭГ:BMImBr (3:1) в соотношении 3:0.01, 3:0.02 и 3:0.03, т. е. к 3 г полимерного электролита добавляли 0.01–0.03 мл жидкого электролита. Добавление жидкости практически не изменило вязкости и консистенции полимерного электролита, но значительно влияло на его проводимость (см. табл. 1).

Прибавление ионной жидкости $LiClO_4$ к композиту ПЭГ:BMImBr (3:1) приводит к увеличению тока короткого замыкания в три раза до некоторого предела. Добавление ионной жидкости в объёме 0.03 мл снижало значение фототока. Таким образом, повышение проводимости квазитвёрдого электролита было достигнуто при добавлении 0,02 мл жидкого электролита к 3 г полимерного электролита ПЭГ:BMImBr (3:1).

В результате для оптимальной работы солнечной ячейки предложен квазитвёрдый электролит состава ПЭГ:BMImBr:(1M $LiClO_4$ в ПК) в соотношении 3:1:0.02.

На рис. 2 представлены потенциодинамические кривые ячейки с электролитом на основе ПЭГ с добавлением ионной жидкости при скорости развёртки 10 мВ/с.

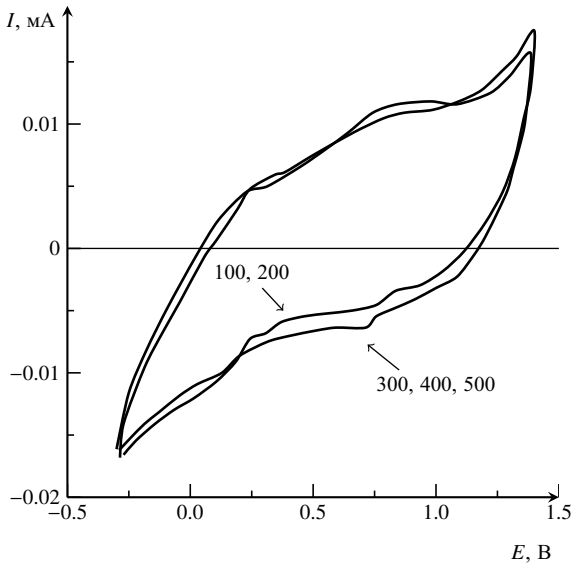


Рис. 2. Вольт-амперные кривые солнечной ячейки с электролитом на основе ПЭГ с ПК — $LiClO_4$. ν = 10 мВ/с. 100–500 — номер цикла

Из рис. 2 видно, что ячейка работает достаточно стабильно вплоть до 500 циклов и токами на ячейке около 0.02 мА.

В составе оксидной солнечной ячейки наиболее дорогим элементом является рутениевый краситель. В нашей работе в качестве красителя использован более дешёвый экстракт рутения. Ведутся поиски красителей, не содержащих металла или естественных красителей, адсорбирующих солнечный свет. Проведены испытания работы солнечной ячейки без красителя и с красителем — экстрактом рутения. Результаты приведены в табл. 2.

Установлено, что оксидный солнечный элемент может работать без красителя, но с красителем значение тока короткого замыкания повышается на порядок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С использованием экстракционно-пиролитического метода изготовлены солнечные ячейки InSnO-TiO2-Ru-краситель-InSnO на подложках из стекла.

2. Исследованы свойства солнечных ячеек с электролитами на основе ПЭГ с ионной жидкостью BMImBr. Установлено, что небольшая добавка ионной жидкости приводит к получению эффективного полимерного электролита на основе ПЭГ. Оптимальное соотношение ПЭГ:BMImBr составляет 3:1.

3. Проведены исследования электролитов смешанного типа, полученных введением небольшого количества жидкого электролита на основе пропиленкарбоната с перхлоратом лития (ПК + 1M LiClO4). Показано увеличение эффективности работы солнечной ячейки с композитным электролитом в три раза.

4. Установлено, что оксидная солнечная ячейка может работать без красителя. Сенсибилизация красителем приводит к повышению фототока практически на порядок.

5. В качестве красителя предложен экстракт рутения, который значительно дешевле используемого красителя — комплексной соли рутения, синтез которой достаточно сложен.

6. Ячейка показала достаточно стабильную работу в пределах 500 циклов.

7. Ячейка с рутениевым красителем с электролитами ПЭГ:BMImBr:(1M $LiClO_4$ в ПК) в соотношении 3:1:0.02 генерировала ток 0.3 мА/см^2.

8. Исследованный метод получения фотоактивных оксидных плёнок показал свою жизнеспособность, что позволяет считать целесообразным дальнейшее развитие данной темы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Патрушева Т. Н.* Конструирование и технология оксидных солнечных батарей. Современные технологии микро- и наноэлектроники. Красноярск : СФУ, 2013.

2. *Стецун А. И.* // Физика твёрдого тела. 2004. Т. 46, вып. 6. С. 1092–1097.

3. *Тимонов А. М.* // Соросовский образовательный журн. 2000. Т. 6, № 8. С. 69–75.

4. *P. K. Singh, K.-W. Kim, H.-W. Rhee* // Electrochem. Commun. 2008. Vol. 10. P. 1769–1772.

5. *Singh K., Kim K.-W., Parkb N.-G., Rhee H.-W.* // Sinthetic Metals. 2008. Vol. 158. P. 590–593.

6. *Холькин А. И., Патрушева Т. Н.* Экстракционно-пиролитический метод получения оксидных функциональных материалов. М. : Комкнига, 2006.

7. *Сухова Г. И., Патрушева Т. Н., Чудинов Е. А., Патрушев В. В.* // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 1. С. 51–56.

8. *Раменская Л. М., Гришина Е. П.* // Жур. физ. химии. 2009. Т. 83, вып. 7. С. 1026–1031.

9. *Кедринский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И.* Литиевые источники тока. М. : Энергоатомиздат, 1992.

10. *Зингель Э. М., Тимофеева Н. В., Кедринский И. А.* Неводные электролиты для литиевых источников тока. Красноярск : СибГТУ, 2001.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 3. С. 163–169

УДК 541.136

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ЕГО ОСНОВЕ

С. А. Григорьев[1, 2], Н. В. Коровин[1], Н. В. Кулешов[1], Ю. А. Славнов[1]

[1]*Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

E-mail: S.Grigoriev@hepti.kiae.rugj
Поступила в редакцию 18.09.13 г.

В данной работе разработан и исследован высокотемпературный топливный элемент с твёрдополимерным электролитом с применением в качестве протонообменной мембраны плёнки полибензимидазола (ПБИ), допированной фосфорной кислотой. Изучено влияние температуры (в диапазоне от 130 до 170 °C), давления (в диапазоне от 1 до 3 атм) и расхода воздуха на рабочие характеристики топливного элемента. Максимальная плотность мощности составила 200 мВт/см^2. Показано существование оптимального расхода воздуха (выраженного в превышении расхода кислорода по отношению к стехиометрии реакции), при котором напряжение топливного элемента достигает 400 мВ при плотности тока 0.4 А/см^2. Представлены результаты расчёта КПД электрохимической энергоустановки с топливным элементом на основе ПБИ-мембраны, использующего в качестве топлива продукты конверсии природного газа.
Ключевые слова: высокотемпературный топливный элемент; твердый полимерный электролит; полибензимидазол; энергетическая эффективность.

A high-temperature solid polymer electrolyte fuel cell using H_3PO_4-doped polybenzimidazole (PBI) as proton-exchange membrane has been developed and tested. The influences of temperature (in a range between 130 and 170 °C), pressure (in a range between 1 and 3 bars) and air flow rate onto fuel cell performances have been studied. A maximum output power density of 200 mW·cm^{-2} has been obtained. The existence of an optimum air flow rate (expressed in oxygen stoichiometric ratio) has been put into evidence. It allows an increase of the fuel cell voltage from 250 mV up to ca. 400 mV at 0.4 A·cm^{-2}. The results of the calculation of efficiency of PBI-based electrochemical power plant using the products of natural gas conversion as a fuel are presented.
Key words: high-temperature fuel cell; solid polymer electrolyte; polybenzimidazole; power efficiency.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические энергоустановки на основе топливных элементов (ТЭ) являются экологически чистыми генераторами электроэнергии, тепла и обладают относительно высоким КПД на уровне 40–45% в широком диапазоне мощностей [1].

В последние десятилетия интенсивно ведутся разработки топливных элементов с протонообменной мембраной типа Nafion®, работающих при температуре ниже 100 °C [2–4]. Топливом в таких ТЭ служит водород. Недостатком низкотемпературных ТЭ является недопустимость присутствия в топливе оксида углерода и других каталитических ядов, отравляющих платиновый электрокатализатор [5].

Для получения водорода в ряде случаев применяется конверсия природного газа с последующей очисткой от CO в реакторе сдвига [6–8] или на мембранном сепараторе [9]. Такая обработка может снижать концентрацию CO в водородосодержащей смеси до уровня менее 50 ppm [10]. При такой низкой концентрации CO для электроокисления водорода на аноде топливного элемента могут быть успешно использованы некоторые устойчивые к оксиду углерода электрокатализаторы (например, сплавы Pt-Ru) [11–13].

Такая глубокая очистка водорода является относительно сложным и дорогим процессом, её применение оправдано для использования H_2 в топливных элементах, предназначенных для специальных целей, транспортных средств с нулевым уровнем вредных выбросов, мобильной электроники и т. п.

Высокотемпературные ТЭ с твёрдым оксидным электролитом, работающие при температурах 800–1000°C, и с расплавленным карбонатным электролитом, работающие при температурах 600–650 °C, на водороде с примесью оксида углерода, полученными пароводяной или пароуглекислотной конверсией метана, малочувствительны к каталитическим ядам [14, 15]. Но из-за высоких температур предъявляются повышенные требования к материалам и конструкции этих ТЭ.

Во многом эти проблемы могут быть решены при применении высокотемпературных ТЭ с твердополимерным электролитом (ТПЭ) с мембранами на основе аморфного термопластичного полимера — полибензимидазола (ПБИ) [16, 17].

Увеличение рабочей температуры топливных элементов с ТПЭ может быть использовано как альтернативный подход к снижению отравляющего эффекта платиновых электрокатализаторов оксидом

© ГРИГОРЬЕВ С. А., КОРОВИН Н. В., КУЛЕШОВ Н. В., СЛАВНОВ Ю. А., 2013

углерода. Согласно литературным данным, увеличение рабочей температуры ТЭ с ТПЭ до 180 °C увеличит устойчивость платины к CO до 2–3% об. в процессе окисления водорода [18–21]. Дополнительным преимуществом более высоких рабочих температур является то, что теплота ТЭ может быть удалена более эффективно из-за большего перепада температур с окружающей средой. Наконец, сближение рабочих температур ТЭ и конверторов органического топлива позволяет использовать теплоту для предварительного подогрева газов и воды перед конверсией органического топлива. Отрицательное влияние CO_2, N_2 и H_2O, поступающих в ТЭ, в составе газовой смеси, как правило, ограничивается разбавлением водорода [22], что снижает эффективность ТЭ, так как они снижают парциальное давление водорода в исходном газе [3, 4].

Поскольку Nafion® становится неустойчивым при температурах выше 150 °C, для работы при температурах до 200 °C необходимы альтернативные мембранные материалы. Среди различных альтернативных мембран из твёрдого полимерного электролита для работы ТЭ [23, 24] весьма перспективной является мембрана на основе поли[2, 21-м-фенилен-5, 51-бибензимидазол]/фосфорная кислота (ПБИ/H_3PO_4) [25]. Непрекращающийся интерес к этим мембранам в качестве возможной альтернативы мембранам Nafion® для ТЭ с ТПЭ возник в середине 1990-х годов. ПБИ/H_3PO_4 мембрана обладает низкой газопроницаемостью, отличной устойчивостью к окислению, термической стабильностью и хорошей гибкостью при температуре до 200–230 °C [26, 27]. Так как она кислотно-основная в отличие от мембраны Nafion®,то проводимость допированной ПБИ не зависит от влажности. Таким образом, для ТЭ с ТПЭ на основе ПБИ/H_3PO_4 мембран не требуется увлажнение газа.

Эта статья посвящена разработке и предварительному тестированию высокотемпературных ТЭ с ТПЭ на основе ПБИ. Основной задачей данного исследования является изучение влияния температуры, давления и расхода воздуха на рабочие характеристики ТЭ. Кроме того, будут представлены уравнения для расчёта КПД электрохимической энергоустановки на основе высокотемпературного ТЭ на основе ПБИ, использующей в качестве топлива продукты конверсии природного газа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовалась тонкая плёнка (30 мкм) поли[2,2'-(4,4'-дифениленоксид)-5,5'-бибензимидазола] (рис. 1). Для того чтобы получить достаточную протонную проводимость, исходный полибензимидазол допировали H_3PO_4 до концентрации 15 моль/л. Это было достигнуто путём кипячения плёнки ПБИ в 85% H_3PO_4 при температуре около 80 °C в течение 96 часов. Кислота заменялась несколько раз во время этого процесса для того, чтобы удалить примеси, которые могут содержащиеся в плёнке ПБИ и диффундировать из неё в кислоту.

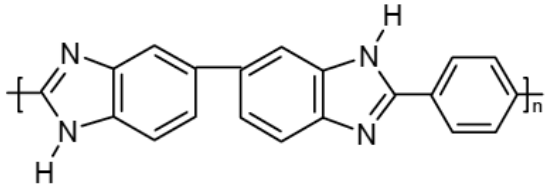


Рис. 1. Химическая структура цепочки ПБИ, используемая в данной работе

Электрокатализаторы (Pt на углеродном носителе Vulcan XC-72) были синтезированы с использованием методики, описанной в работе [28]. Анодные и катодные каталитические чернила, содержащие 1 мг/см^2 Pt на Vulcan XC-72 (40 мас.% Pt) и 5 мас.% раствора Nafion® в растворе этанола, были диспергированы с помощью ультразвуковой ванны и распылены на поверхность электродов. Диски из углеродной бумаги марки Sigracet (толщиной около 0.4 мм, 30 мм в диаметре и с эффективной пористостью около 80%), полученные от SGL Carbon Group, были применены в качестве газодиффузионных катодных и анодных электродов. Активная площадь мембранно-электродного блока (МЭБ) составила 7 см^2.

Для снятия поляризационных кривых был использован ТЭ, показанный на рис. 2. МЭБ размещался между графитовыми пластинами с системой каналов и выступов. Преимущество использования графитовых пластин вместо титановых заключается в том, что была улучшена коррозионная стойкость ТЭ. МЭБ был зажат под давлением 50 кг/см^2 между полуэлементами. В качестве герметизирующих прокладок были использованы кольца из резины марки Viton.

На анод подавался электролитический водород, на катод — либо электролитический кислород, либо фильтрованный атмосферный воздух. Высокотемпературный термостат с циркуляцией жидкого полиметилсилоксана (ПМС-100) в качестве теплоносителя был использован для поддержания заданной температуры ТЭ. Перед началом работы ТЭ выдерживался при температуре 160 °C в течение 30 минут для того, чтобы обеспечить спекание мембраны и электродов.

Протокол испытаний включал в себя снятие вольт-амперных характеристик при давлении до 3 атм в диапазоне температур от 120 до

190 °С. Кроме того, записывалось напряжение ТЭ при разных расходах воздуха, выраженных через стехиометрическое соотношение газов (кислорода к водороду) и фиксированной плотности тока 0.4 А/см^2.

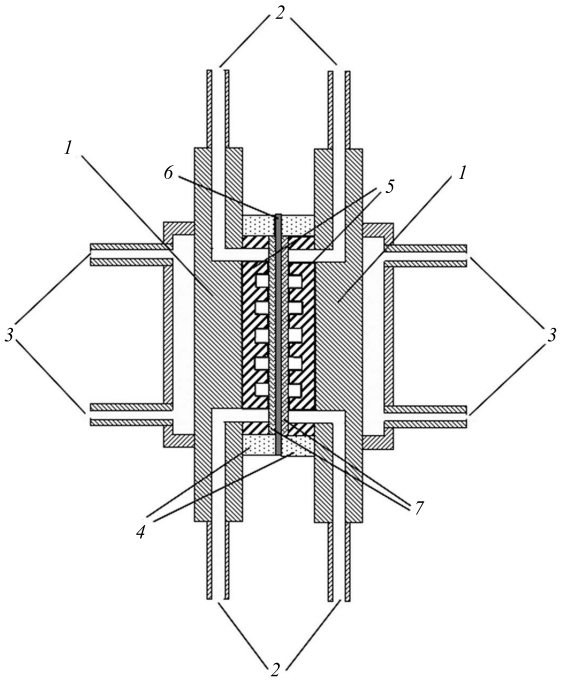


Рис. 2. Принципиальная схема высокотемпературного топливного элемента: *1* — титановые полу-ячейки; *2* — штуцеры для подвода/отвода реагентов/продуктов реакции; *3* — штуцеры для термостатирования, *4* — герметизирующие прокладки, *5* — графитовые пластины с системой каналов и выступов пластины, *6* — ПБИ-мембрана, *7* — газодиффузионные электроды с электрокаталитическими слоями

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вольт-амперные характеристики

Вольт-амперные характеристики были измерены в диапазоне температур от 130 до 170 °С (результаты приведены на рис. 3) и при давлении в диапазоне от 0 до избыточного 2 атм (результаты приведены на рис. 4). Измерения были сделаны с использованием как чистого кислорода, так и воздуха на катоде. Испытания на стабильность проводились более 300 часов без значительных потерь рабочих характеристик.

Одним из ключевых параметров является рабочее стехиометрическое соотношение кислорода (ССК) и водорода, т. е. отношение расхода газа, проходящего через ТЭ, к фарадеевскому расходу газа, требующегося для электрохимической реакции. Например, при плотности тока 0.4 А/см^{2}полный электрический ток, проходящий через ТЭ площадью 7 см^2, составляет 2.8 А. В соответствии с первым законом Фарадея, чтобы получить 2.8 А в результате реакции, каждую минуту требуется 1 9.5 мл H_2 и 9.74 мл O_2, приведённых к нормальным условиям. Полученное стехиометрическое соотношение H_2, равное 1.5, означает, что поток водорода через ТЭ (29.2 мл H_2/мин) превышает требуемый расход в 1.5 раза (избыток водорода удаляется из ячейки). Зависимость напряжения ТЭ от ССК показана на рис. 5.

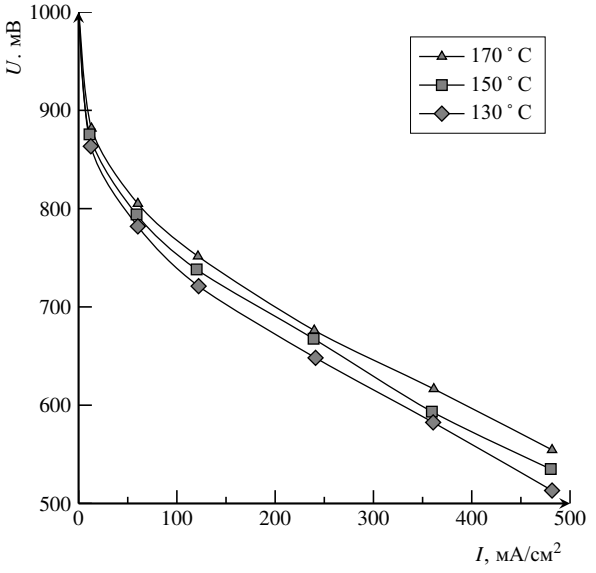


Рис. 3. Зависимость ВАХ от температуры ячейки для режима работы H_2-O_2. Стехиометрические соотношения: водорода 1.5, кислорода 2.5. Давление газов атмосферное

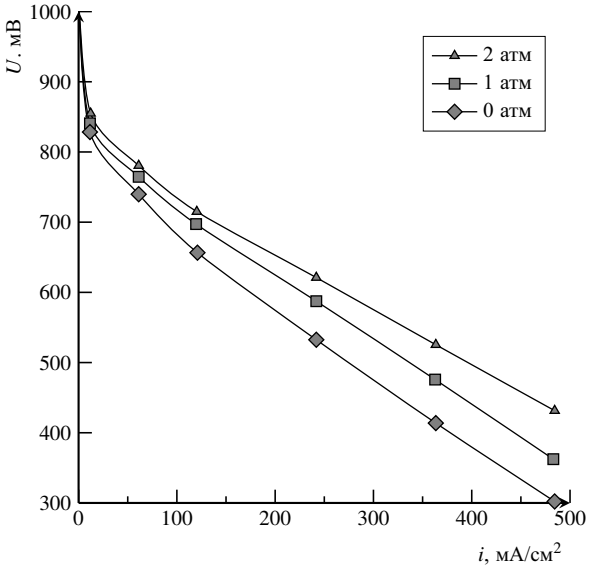


Рис. 4. Зависимость ВАХ от давления реагентов для режима работы H_2-воздух. Стехиометрические соотношения: водорода 1.5, кислорода 2.5. Температура 160 °С

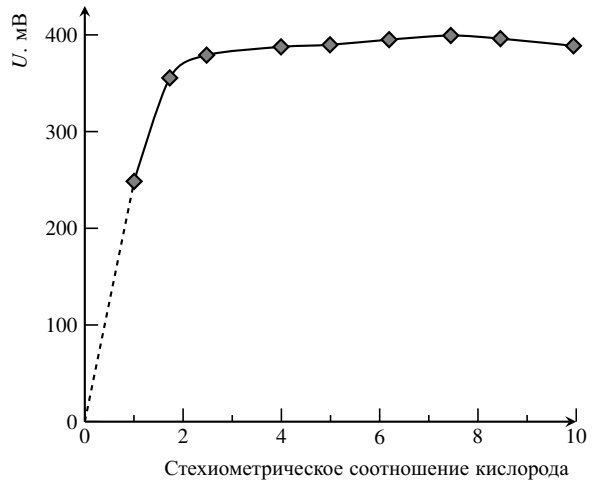


Рис. 5. Зависимость напряжения топливных элементов от стехиометрического соотношения кислорода при плотности тока 0.4 А/см^2 и режима работы H_2-воздух. Температура 160 °С. Давление газов атмосферное. Стехиометрическое соотношение водорода 1.5

Как и ожидалось, было установлено, что рабочее давление и температура оказывают значительное влияние на рабочие характеристики ТЭ. Этот результат, а также величина мощности ТЭ согласуются с данными других авторов [18–20, 25, 26].

Наиболее интересный результат представляет зависимость напряжения ТЭ при фиксированной плотности тока от расхода воздуха (выраженного в стехиометрическом соотношении кислорода). Как видно из рис. 5, при увеличении ССК при постоянной плотности тока 0.4 А/см^2 наблюдается резкий рост на начальном интервале от 0 до 2. Затем кривая достигает насыщения. Наконец, для стехиометрического соотношения большего, чем 8, напряжение ячейки имеет тенденцию к снижению.

Резкий начальный подъём кривой (от 0 до 1, пунктирная линия) связан с ростом парциального давления кислорода от 0 до 0.21% об. (в соответствии с уравнением Нернста, электродный потенциал имеет логарифмическую зависимость от давления реагента). Форма кривой, наблюдающейся во второй области (от 1 до 2) связана с улучшенным удалением воды и/или устранением так называемого эффекта «азотной подушки» в пористой структуре электрокаталитического слоя (азот воздуха, захваченный в пористой структуре в начале эксперимента). Форма кривой в третьей области (2–8) характерна оптимальному балансу между кинетикой (восстановлением кислорода) и массообменном (транспортом кислорода к месту реакции). Незначительное снижение, наблюдающееся на конечном участке кривой, может быть вызвано охлаждением мембранно-электродного блока, которое имеет место при значительном расходе воздуха. Можно отметить, что кривая, изображённая на рис. 5, может быть использована для проектирования электростанций на основе ТЭ. В частности, энергетические характеристики воздушного компрессора должны быть сопоставлены с результирующей мощностью ТЭ для того, чтобы найти оптимальный расход воздуха. Основываясь на этих результатах, можно рекомендовать ССК от 2 до 3 в качестве оптимального значения.

Расчёт энергоэффективности электрохимической энергоустановки

С использованием полученных экспериментальных и литературных данных был произведён расчёт энергоэффективности электрохимической энергоустановки (ЭЭУ) с высокотемпературными твердополимерными ТЭ. На рис. 6 представлена диаграмма потоков энергий. ЭЭУ включает конвертор метана I, топливный элемент и систему преобразования тока II, дожигатель топлива, не вступившего в реакцию в ТЭ, III. Исходным топливом служит природный газ с содержанием метана 98 мол.%.

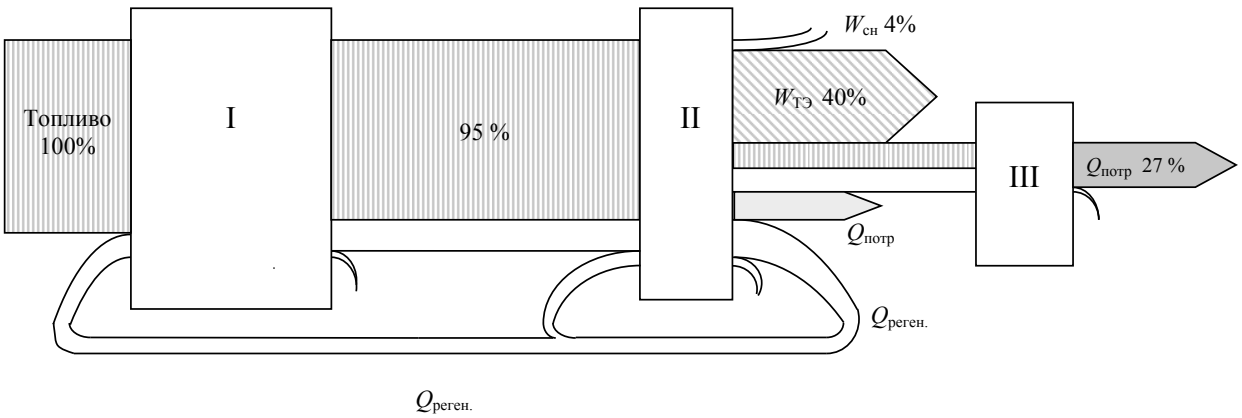


Рис. 6. Диаграмма потоков энергий

В электрохимической энергоустановке протекает суммарная реакция

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O_{пар},\ \Delta H^0_{298} = -802\ кДж/моль, \quad (1)$$

где ΔH^0_{298} — изменение стандартной энтальпии реакции при температуре 298 К.

В ТЭ протекает токообразующая реакция электроокисления водорода, являющегося продуктом конверсии метана:

$$H_2 + {}^1/_2\ O_2 = H_2O_{пар},\ \Delta H^0_{298} = -\ 242\ кДж/моль. \quad (2)$$

Эта реакция окисления протекает и в каталитическом дожигателе.

Конвертор метана состоит из риформера и реактора сдвига. В реакционный каталитический объём риформера подаётся смесь очищенного от соединений серы природного газа, паров воды и воздуха в соотношении, позволяющем провести автотермический риформинг, когда суммарный тепловой эффект реакций равен нулю [1, 29]. Средняя температура в риформере составляет 700 °С, что обеспечивает достаточно высокие скорости протекания реакций при давлении, близком к атмосферному.

В риформере одновременно протекают следующие реакции:

— кислородная конверсия

$$CH_4 + {}^1/_2\ O_2 = CO + 2H_2,\ \Delta H^0_{298} = -35.7\ кДж/моль; \quad (3)$$

— пароводяная конверсия

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2,\ \Delta H^0_{298} = 206\ кДж/моль; \quad (4)$$

— окисление метана до CO_2 по реакции (1).

Для понижения содержания CO проводится реакция сдвига по уравнению

$$CO + H_2O = H_2 + CO_2,\ \Delta H^0_{298} = -41\ кДж/моль. \quad (5)$$

В реактор сдвига дополнительно подаём водяной пар, это не только способствует сдвигу реакции в сторону увеличения выхода H_2, но и препятствует выпадению угля на железосодержащих катализаторе и частях конструкции.

Реактор сдвига состоит из двух ступеней. В первой ступени средняя температура 450 °С. Во второй используется более активный медьсодержащий катализатор. Температура реакция 250 °С. Её снижение способствует сдвигу реакции (5) вправо. В результате в анодное пространство ТЭ поступает газовая смесь с содержанием оксида углерода ниже 2% мол.

В ТЭ протекание реакции (5) продолжается под действием не покрытых плёнкой ТПЭ частиц платины, которые будут являться катализатором [30]. Дальнейшему протеканию этой реакции в прямом направлении будут способствовать более низкие температуры в ТЭ, равные 170 °С, и снижение содержания H_2 по ходу газового потока.

Очищенный и подогретый в регенеративных теплообменниках воздух подаётся в катодное пространство ТЭ, конвертор и в дожигатель топлива. Из экспериментальных данных, представленных на рис. 5, можно заключить, что достаточно, чтобы расход воздуха в ТЭ превышал в 2.5 раза необходимый по стехиометрии реакции (2). Из смеси воздуха и водяного пара, выходящих из катодного пространства ТЭ, пар конденсируется, вода подаётся в конвертор.

Электроэнергия, вырабатываемая при подаче в электрохимическую энергоустановку одного моля метана, определяется соотношением (6)

$$W = \eta_{ЭЭУ} \cdot \Delta H^0_{298}, \quad (6)$$

где ΔH^0_{298} — изменение стандартной энтальпии реакции (1); $\eta_{ЭЭУ}$ — КПД выработки электроэнергии электрохимической энергоустановкой [1];

Величина КПД ($\eta_{ЭЭУ}$) рассчитывается по формуле

$$\eta_{ЭЭУ} = \eta_T \cdot \eta_U \cdot \eta_F \cdot \eta_C, \quad (7)$$

где η_T — КПД термодинамический, определяемый как ($\Delta G/\Delta H$); ΔG и ΔH — изменение энергии Гиббса и энтальпии реакции (1) соответственно для метана $\eta_T \approx 1$ [1]; η_U — КПД по напряжению, равное отношению напряжения ТЭ к его ЭДС ($U/E_э$); η_F — фарадеевский КПД; η_C — коэффициент, учитывающий потребление электрической энергии на собственные нужды электрохимической энергоустановки (на подачу воздуха, воды, на системы преобразования тока, автоматики и др.).

ЭДС топливного элемента можно определить из уравнения

$$E_э = -\Delta G_T / nF, \quad (8)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея, равное 96500 Кл, на превращение одного моль эквивалента вещества.

Для ЭЭУ определим фарадеевский КПД η_F — как отношение количества электричества, реально полученного при реакции в ТЭ продуктов конверсии одного моля метана q_p, к теоретическому количеству электричества, определяемое по закону Фарадея $q_т = nF$ при $n = 8$ в реакции (1). Когда протекает только пароводяная конверсия по реакции (4), то из одного моля метана образуется в сумме 4 моля H_2 и CO,

в этом случае максимальный $\eta_F = 1$. При парокислородной конверсии метана суммарное количество молей образовавшегося газового топлива будет меньше. При автотермическом риформинге для условий его протекания в рассматриваемой ЭЭУ максимальный $\eta_F = 0.78$. Реальный фарадеевский КПД будет меньше и равен произведению максимального η_F и мольной доли топлива, вступившего в реакцию (2) от всего газового топлива (H_2 и CO), вошедшего в анодное пространство ТЭ. Для дальнейших расчётов принимаем эту долю, равную 0.85, тогда реальный фарадеевский КПД $\eta_F = 0.66$.

Термонейтральная ЭДС определяется по уравнению

$$E_{\Delta H} = -\Delta H_T / nF. \quad (9)$$

Для электроокисления метана по реакции (1) $E_{\Delta H} = 1.04$ В [1].

Из уравнения (7) с учётом (8) и (9) КПД выработки электроэнергии ЭЭУ будет определяться следующим выражением:

$$\eta_{ЭЭУ} = U \cdot \eta_F \cdot \eta_C / E_{\Delta H}. \quad (10)$$

При давлениях в ЭЭУ, близких к атмосферному, основная доля потерь электроэнергии приходится на преобразование постоянного тока в переменный. Принимаем коэффициент η_C, учитывающий потребление электрической энергии на собственные нужды, равным 10% [31].

На основании полученных экспериментальных данных представленных на рис. 3, $U = 0.68$ В при плотности тока 0.2 А/см^2. Тогда по уравнению (10) КПД ЭЭУ по выработке электроэнергии составит 40%.

Близкие значения напряжения при той же плотности тока приводятся в работе [16], где представлены результаты ресурсных испытаний МЭБ, проведённых в течении 18 000 часов. ТЭ изготовлены фирмой BASF под торговой маркой Celtec-P 1000 MEA. Исследования проводились при

160 °С, атмосферном давлении и отсутствии увлажнения. Начальное напряжение составляло 0.67 В при использовании в качестве окислителя кислорода воздуха. Скорость снижения напряжения составляла 6 мкВ/ч.

На рис. 6 представлена диаграмма потоков энергий в ЭЭУ. Для входящего топлива ΔH^0_{298} суммарной реакции (1) принята за 100%.

В ЭЭУ осуществляется регенерация тепла ТЭ $Q_{реген}$, оно используется для испарения воды, подогрева пара, газов, воздуха, поступающих в конвертор и воздуха, подаваемого в ТЭ.

На выходе из ЭЭУ показан поток электроэнергии $W_{ТЭ}$, направляемой потребителю, и её расход на собственные нужды $W_{сн}$.

Суммарное количество тепла, генерируемое в электрохимической энергоустановке при подаче в неё 1 моля метана, определяется уравнением:

$$Q = \Delta H^0_{298}(1 - \eta_T \cdot \eta_U \cdot \eta_F). \quad (11)$$

Или с учётом уравнения (10) получаем

$$Q = \Delta H^0_{298}(1 - U \cdot \eta_F / E_{\Delta H}). \quad (12)$$

На диаграмме показаны потоки тепла, направляемые потребителю $Q_{потр.}$Из дожигателя тепло забирается при температуре около 700 °С и может быть использовано для проведения процессов высокотемпературной технологии или выработки дополнительного количества электроэнергии в паротурбинном цикле. Избыточное тепло ТЭ может быть использовано для нужд теплофикации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и исследован высокотемпературный ТЭ с протонообменной мембраной с применением в качестве твердополимерного электролита полибензимидазола, допированного фосфорной кислотой. Изучено влияние температуры, давления и расхода воздуха на рабочие характеристики ТЭ.

Расчёты, произведённые с использованием данных эксперимента, позволили определить энергоэффективность ЭЭУ на основе высокотемпературного ТЭ с ТПЭ при использовании в качестве топлива продуктов парокислородной конверсии метана. КПД выработки электроэнергии ЭЭУ составит примерно 40%.

Повысить эффективность выработки электроэнергии за счёт увеличения фарадеевского КПД возможно, если имеется внешний высокотемпературный источник тепла, позволяющий проводить вместо парокислородной конверсии эндотермическую пароводяную конверсию метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (государственный контракт № 14.740.12.1359).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коровин Н. В.* Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2005. 280 с.

2. *Кулешов Н. В., Калинников А. А., Белоглазов В. Ю., Баранов И. Е.* // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 2. С. 83–87.

3. *Grigoriev S., Madier L., Martemianov S., Drozdova N.* // Summaries of the 17th Intern. Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2006. Prague, 2006. Vol. 1. P. 244–245.

4. *Кулешов В. Н., Григорьев С. А.* // Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8, № 1. С. 33–39.

5. *Bellows R. J., Marucchi-Soos E. P., Buckley D. T.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35, iss. 4. P. 1235–1242.

6. *Costamagna P., Srinivasan S. J.* // J. Power Sources. 2001. Vol. 102, iss. 1–2. P. 253–269.

7. *Astanovsky D. L., Astanovsky L. Z., Raikov B. S., Korchaka N. I.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 1994. Vol. 19, iss. 8. P. 677–681.

8. *Worner A., Friedrich C., Tamme R.* // Appl. Catal. A: General. 2003. Vol. 245, № 1. P. 1–14.

9. *Decaux C., Ngameni R., Solas D., Grigoriev S., Millet P.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, iss. 10. P. 4883–4892.

10. *Lee S. H., Han J., Lee K.-Y.* // J. Power Sources. 2002. Vol. 109, iss. 2. P. 394–402.

11. *Costamagna P., Srinivasan S.* // J. Power Sources. 2001. Vol. 102, iss. 1–2. P. 242–252.

12. *Carmo M., Paganin V. A., Rosolen J. M., Gonzalez E. R.* // J. Power Sources. 2005. Vol. 142, iss. 1–2. P. 169–176.

13. *Ralph T. R, Hogarth M. P.* // Platinum Metals Rev. 2002. Vol. 46, iss. 3, P. 117–135.

14. *Korovin N. V., Slavnov Ju. A.* // Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions / eds. M. Marini, G. Spassafumo. Padova : Servizi Grafici Editoriali snc, 2003. P. 793–797.

15. *Коровин Н. В., Славнов Ю. А.* // Электрохим. энергетика. 2005. Т.5, № 4. С. 235–240.

16. *Mader J., Xiao L., Schmidt T., Brian C.* // Adv. Polym. Sci. 2008. № 216. P. 63–124.

17. *Grigoriev S. A., Kalinnikov A. A., Kuleshov N. V., Millet P.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38, iss. 20. P. 8557–8567.

18. *Li Q., Hjuler H. A., Bjerrum N. J.* // J. Appl. Electrochem. 2001. Vol. 31, № 7. P. 773–779.

19. *Korsgaard A. R., Refshauge R., Nielsen M. P., Bang M., Kær S. K.* // J. Power Sources. 2006. Vol. 162, iss. 1. P. 239–245.

20. *Kwon K., Yoo D. Y., Park J. O.* // J. Power Sources. 2008. Vol. 185, iss. 1. P. 202–206.

21. *Осетрова Н. В., Скундин А. М.* // Электрохим. энергетика. 2007. Т. 7, № 1. С. 3–16.

22. *Song C.* // Catalysis Today. 2002. Vol. 77, iss. 1–2. P. 17–49.

23. *Smitha B., Sridhar S., Khan A. A.* // J. Membrane Science. 2005. Vol. 259. P. 10–26.

24. *Savadogo O.* // J. Power Sources. 2004. Vol. 127. P. 135–161.

25. *Тарасевич М. Р., Модестов А. Д., Емец В. В.* // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 2. С. 72–74.

26. *Wang J. J., Savinell R. F., Wainright J., Litt M., Yu H.* // Electrochim. Acta. 1996. Vol. 41. P. 193–197.

27. *Тарасевич М. Р., Каричев З. Р., Богдановская В. А., Кузнецова Л. Н., Ефремов Б. Н., Капустин А. В.* // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 6. С. 745–749.

28. *Fedotov A. A., Grigoriev S. A., Lyutikova E. K., Millet P., Fateev V. N.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. P. 426–430.

29. *Shringmann S., Friedrich G., Himmen M.* // Appl. Catal. 2002. Vol. 235, iss. 1–2. P. 101–111.

30. *De Bruijn F. A., Papageorgopoulos D. C., Sitters E. F., Janssen G. J. M.* // J. Power Sources. 2002. Vol. 110, iss. 1. P. 117–124.

31. A High Efficiency PSOFC/ATS-Gas Turbine Power System. Final report. Siemens Westinghouse Power Corporation. Pittsburgh, PA, USA, 2001.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 3. С. 170–175

УДК 621.355.2

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОЙ МАССЫ (ШЛАМА) НА КОРРОЗИЮ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТОКООТВОДОВ

Ю. Б. Каменев, Г. А. Штомпель

Научно-технический центр ЗАО «Электротяга», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: batteryprofi@bk.ru

Поступила в редакцию 26.04.13 г.

Изучено влияние взвеси частиц положительной активной массы в электролите (шлама) на работу отрицательного электрода свинцового аккумулятора. Показано значительное увеличение скорости коррозии свинцового электрода при контакте частиц шлама с его поверхностью, что может приводить к появлению макродефектов на ушках отрицательных электродов.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, коррозионные испытания, положительная активная масса, коррозия ушка отрицательного электрода.

Influence of a suspension of particles of the positive active material (PAM) in electrolyte on operation of the negative plate of the lead-acid battery is studied. The significant increase in speed of corrosion of a lead plate in case of contact of particles of PAM with its surface that can lead to appearance macro-defects on lugs of the negative plates is demonstrated.

Key words: lead-acid battery, corrosion tests, positive active material, negative lug corrosion.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросу коррозии отрицательных электродов свинцового аккумулятора посвящено большое число работ [1–4]. Это связано с тем, что коррозионное разрушение ушек отрицательных токоотводов является одной из часто встречающихся причин выхода из строя свинцово-кислотных аккумуляторов. Протекание коррозионных процессов на отрицательных токоотводах в условиях их катодной защиты связано с наличием в местах сплавления ушек токоотвода с мостиком борна тонких зазоров, заполненных электролитом. В таких зазорах развиваются локальные коррозионные процессы за счёт сдвига потенциала в положительную сторону по длине зазора. Скорость такой коррозии может достигать 0.4–0.5 мм/год при температуре 20 °C и возрастает с ростом последней [1]. Продукты коррозии имеют больший удельный объём, чем исходный свинец, что создаёт механические разрывные усилия, воздействующие на соединение ушек токоотводов с борном. На рис. 1 показано типичное разрушение соединения ушек с борном.

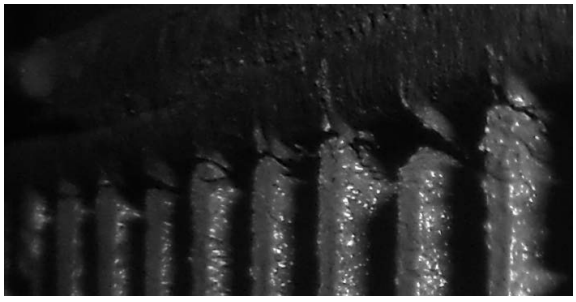


Рис.1. Разрушение узла соединения ушки/борн

Добиться исключения процесса коррозионно-механического разрушения узла ушки/борн можно за счёт правильного выбора температурного режима сплавления, а также состава сплавов, применяемых для изготовления ушек и борна, которые при сплавлении дают положительный мениск и исключают появление зазоров в местах их соединения.

Другой причиной коррозии отрицательных токоотводов, изготовленных из свинцово-сурьмяного сплава, является другой вид локальной коррозии — контактная коррозия. Структура свинцово-сурьмяного сплава состоит из твёрдого раствора сурьмы в свинце, эвтектики и фазовых включений сурьмы, появление которых связано с распадом пересыщенного твёрдого раствора при его охлаждении. Таким образом, на поверхности сплава имеет место относительно равномерное распределение короткозамкнутых гальванических элементов. При этом на свинце в основном протекает процесс его окисления:

$$\mathrm{Pb(Sb)} - 2x\bar{e} = x\mathrm{Pb}^{2+} + \mathrm{Pb}_{1-x}\mathrm{(Sb)}, \qquad (1)$$

а на сурьме — процесс восстановления, водорода:

$$2x\mathrm{H}^{+} + 2x\bar{e} = x\mathrm{H}_2. \qquad (2)$$

Поскольку на сурьме относительно невысоко перенапряжение выделения водорода, скорость реакции (2) будет значительной. В месте контакта Pb/Sb устанавливается стационарный потенциал, положительный по отношению к равновесному потенциалу свинца и отрицательный по отношению к равновесному потенциалу сурьмы. По мере удаления

© КАМЕНЕВ Ю. Б., ШТОМПЕЛЬ Г. А., 2013

по поверхности от места контакта Pb/Sb в сторону свинца потенциал будет смещаться к отрицательным значениям и достигать, на определённом расстоянии от границы контакта, значения равновесного потенциала свинца. При движении по поверхности от контакта Pb/Sb в сторону сурьмы потенциал будет смещаться к положительным значениям, достигая равновесного потенциала этого металла. Расстояние, на котором реализуются изменения потенциалов, зависит от электропроводности электролита. В разряженном аккумуляторе, когда электропроводность кислоты низкая, область контактной коррозии мала, в заряженном аккумуляторе она распространяется на заметные расстояния. С целью исключения развития контактной коррозии в современных свинцово-кислотных аккумуляторах для отрицательных электродов применяют сплавы с малым содержанием сурьмы или свинцово-кальциевые сплавы.

В процессе работы свинцового аккумулятора заряженная положительная активная масса (ПАМ), состоящая на 90–95% из PbO_2, может частично осыпаться в виде мелких частиц (шлама) и переноситься потоком электролита на отрицательный токоотвод. Это наиболее заметно должно проявляться в аккумуляторах, в которых используется принудительное перемешивание электролита. Применяемые системы перемешивания типа «барботаж» и «аэролифт» описаны в работе [5]. Перемешивание создаёт потоки электролита, способные переносить частицы шлама с положительного электрода на ушки отрицательного электрода. Частицы шлама могут иметь либо временный, непродолжительный контакт с ушками отрицательного электрода, либо закрепляться на них в местах неровностей, углублений, трещин. В любом случае контакт частиц шлама (PbO_2) с ушками отрицательного токоотвода создаёт условия для развития контактной коррозии ушек отрицательных электродов.

В настоящей работе исследовалось влияние частиц шлама на скорость коррозии ушек отрицательных токоотводов.

2. МЕТОДИКА

2.1. Измерение потенциала свинцового электрода

Электрод из прямоугольной полоски свинца марки «С0» помещали в раствор серной кислоты (4.87 моль/л). Поверхность электрода предварительно зачищалась шабером и шлифовалась. Потенциал электрода измеряли в трёх условиях: 1) в неперемешиваемом электролите; 2) в перемешиваемом электролите; 3) в перемешиваемом электролите со взвесью частиц шлама. Шлам в электролит вводили из расчёта 40 г/л. Анализ химического состава шлама показал содержание в нём 91–92% PbO_2 и 6–7% $PbSO_4$. Температура в ячейке поддерживалась на уровне 20 °C. Длительность измерений составляла 24 ч.

2.2. Коррозионные испытания

Коррозионные испытания свинцового электрода проводили в следующих режимах.

Режим 1 (контрольный). Коррозионные испытания свинцового электрода в 4.87 моль/л H_2SO_4. Длительность испытаний 340 ч. Температура комнатная. Масса электрода 32.058 г, общая поверхность 7.52 см^2.

Режим 2 (имитация работы отрицательного токоотвода с зафиксированными на поверхности частицами шлама). На поверхность свинцового электрода наносили слой шлама. С целью надёжной его фиксации сверху электрод оборачивали слоем сепаратора типа AGM. Полученная конструкция помещалась горизонтально в раствор 4.87 моль/л H_2SO_4. Коррозионные испытания проводили в течение 340 ч. Масса электрода 33.623 г, общая поверхность 8.74 см^2.

Режим 3 (имитация работы отрицательного токоотвода в потоке электролита со взвесью шлама). Коррозионные испытания свинцового электрода проводили в перемешиваемом электролите со взвесью шлама. Концентрация шлама в электролите 40 г/л. Длительность перемешивания 48 ч. Масса электрода 73.051 г, общая поверхность 17.05 см^2.

После коррозионных испытаний все образцы промывались в растворе щёлочи с добавкой сахара для снятия коррозионной плёнки и определялась убыль массы электродов. Шлам анализировали на содержание PbO_2 и $PbSO_4$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.2 представлены изменения потенциала свинцового электрода в растворе серной кислоты в неперемешиваемом и перемешиваемом электролитах, а также в перемешиваемом электролите со взвесью частиц шлама. Из рисунка видно, что потенциал свинцового электрода в неперемешиваемом электролите устойчиво сохранял значение на уровне примерно –0.305 В (здесь и далее потенциалы даны относительно нормального водородного электрода). Через 24 ч выдержки в неперемешиваемой кислоте потенциал свинцового электрода составлял –0.304 В.

В перемешиваемом электролите потенциал в течение 1.5 ч медленно возрастал от значения –0.308 В до значения –0.286 В. Затем происходили:

1) резкий подъём потенциала до значения 0.10 В; 2) прохождение его через максимум; 3) достижение практически постоянного значения на уровне 0.05 В. Через 24 ч выдержки в перемешиваемом электролите потенциал свинцового электрода составлял 0.095 В.

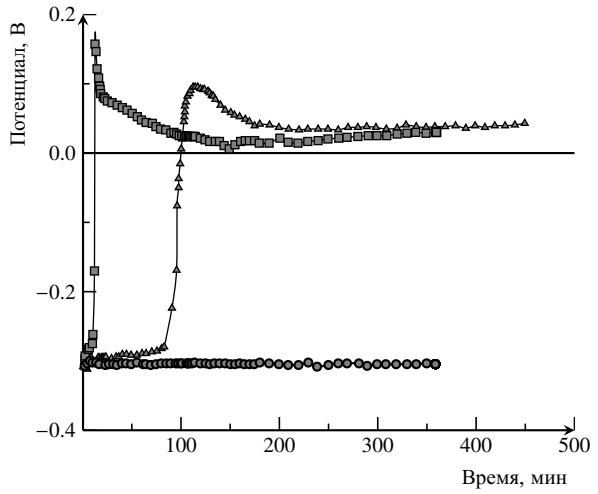


Рис. 2. Изменение потенциала свинцового электрода в процессе его выдержки в электролите. Условия испытаний: ○ — выдержка в не перемешиваемом электролите, △ — выдержка в перемешиваемом электролите, □ — выдержка в перемешиваемом электролите со взвесью шлама (40 г/л)

После введения в перемешиваемый электролит порошка шлама потенциал примерно за 10 мин возрастал от значения — 0.305 В до значения 0.160 В. Затем потенциал плавно снижался, достигнув практически постоянного значения на уровне 0.035 В. Через 24 ч выдержки в перемешиваемом электролите со взвесью шлама потенциал свинцового электрода составлял примерно 0.090 В.

Равновесный потенциал свинцового электрода в растворе серной кислоты

$$Pb + HSO_4^- = PbSO_4 + H^+ + 2\bar{e} \qquad (3)$$

равен –0.304 В. Кроме того, на свинцовом электроде могут протекать реакции

$$2H^+ + 2e = H_2, \qquad (4)$$

$$1/2O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O, \qquad (5)$$

приводящие к его деполярицации и самопроизвольной сульфатации. Скорость реакций (4) и (5), согласно [6], может быть рассчитана по уравнениям

$$i_H = a_{H_2SO_4}^{0.25} \cdot \exp\left[\frac{5815 \cdot (0.356 - a)}{T}\right], \qquad (6)$$

$$i_O = \frac{1.93 \cdot 10^5 \cdot C_{O_2} \cdot D_{O_2}}{\delta}, \qquad (7)$$

где $a_{H_2SO_4}$ — активность серной кислоты в растворе, a — константа в уравнении Тафеля для процесса катодного выделения водорода на свинце, C_{O_2} — концентрация растворённого кислорода, D_{O_2} — коэффициент диффузии растворённого кислорода, δ — толщина диффузионного слоя.

В неперемешиваемом электролите величины i_H и i_O крайне малы из-за высокого перенапряжения выделения водорода на свинце (a = 1.5 В), низкой растворимости кислорода ($C_{O_2} = 6.5 \cdot 10^{-7}$ моль/см^3), малого значения коэффициента диффузии ($D_{O_2} \approx \approx 10^{-5}$ см^2/с). Всё это приводит к малой деполяризации свинцового электрода в неперемешиваемом электролите и устойчивому значению его потенциала на уровне равновесного (3), что отмечается на рис. 2.

Перемешивание приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя (δ) и, как следствие этого, к росту скорости диффузионного процесса. Это, в свою очередь, приводит к повышению скорости восстановления кислорода и большей поляризации свинцового электрода. Одновременно с ростом i_O протекает процесс сульфатации свинца с кислородной деполяризацией по схеме

$$Pb + 1/2O_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O. \qquad (8)$$

Согласно [7] в порах плёнки происходит подщелачивание раствора, что способствует образованию в ней основных сульфатов свинца. Таким образом, свинцовый электрод переходит из состояния, близкого к равновесному (3), в состояние солевой пассивности, которое характеризуется резким сдвигом потенциала до значения 0.05–0.09 В. Устойчивость пассивного состояния свинцового электрода определяется балансом между током восстановления кислорода и химическим растворением сульфатной плёнки.

При введении в раствор частиц шлама происходит быстрый сдвиг потенциала в положительную сторону до значения примерно 0.16 В, что указывает на сильный деполяризующий эффект частиц диоксида свинца. Если в перемешиваемом электролите пассивное состояние наступило примерно через 110 мин, то в перемешиваемом электролите с частицами шлам, примерно через 5–10 мин. Поляризационный эффект шлама определяется тем, что в момент контакта частицы шлама с поверхностью свинцового электрода возникает короткозамкнутый элемент и имеет место процесс

$$\begin{array}{l} PbO_2 + Pb = 2PbO \\ 2PbO + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H^+ \\ \hline PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H^+ \end{array} \qquad (9)$$

Протекание процесса (9) подтверждается результатами химического анализа состава исходного шлама и состава шлама после описанных выше испытаний. Состав исходного шлама включал 92% PbO_2 и 7.4% $PbSO_4$, а состав шлама после испытания соответственно 84% PbO_2 и 15.4% $PbSO_4$. Снижение содержания в шламе диоксида свинца и повышение содержания сульфата свинца произошло в результате восстановления частиц шлама при контакте их со свинцовым электродом.

Отмечаемое на рис.2 снижение потенциала в перемешиваемом растворе со взвесью шлама после прохождения им максимума связано с восстановлением поверхности частиц диоксида свинца и образование на ней непроводящего слоя сульфата свинца. Это снижает концентрацию реакционноспособного шлама и уменьшает деполяризующий эффект.

На рис.3 показано изменение потенциала свинцового электрода в перемешиваемом электролите в максимуме, следующем за введением в раствор шлама, в зависимости от количества вводимого шлама. Из рисунка видно, что увеличение концентрации шлама в растворе приводит к росту потенциала электрода.

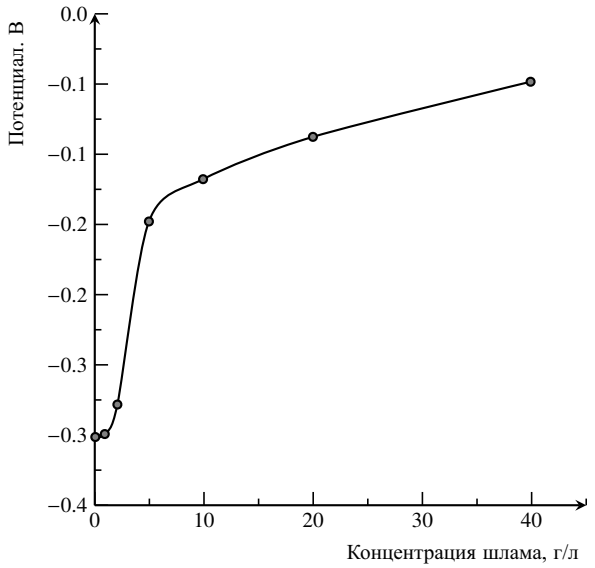


Рис. 3. Зависимость потенциала свинцового электрода в максимуме, следующем за введением в электролит шлама, от концентрации шлама

На рис. 4 представлена потенциодинамическая поляризационная кривая, снятая на свинцовом электроде в диапазоне $-0.70 \div 0.40$ В со скоростью 10^{-3} В/с в растворе 4.87 моль/л H_2SO_4. Сопоставляя рис. 3, 4 можно в первом приближении оценить изменение состояния свинцового электрода в зависимости от содержания реакционно-активного шлама в электролите. Так, например, при содержании шлама в электролите 1–3 г/л потенциал электрода составляет примерно $-0.3 \div -0.2$ В, что отвечает области активного состояния свинца. При концентрации шлама выше 15 г/л потенциал свинцового электрода выше — 0.10 В, что в условиях данного эксперимента отвечает пассивному состоянию свинцового электрода.

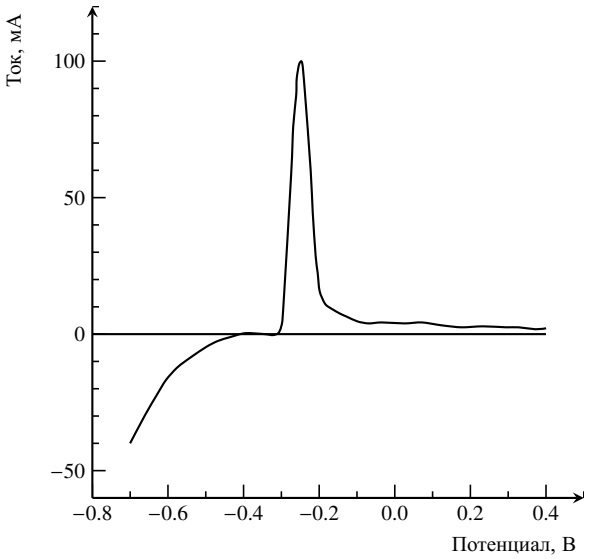


Рис. 4. Потенциодинамическая поляризационная кривая для свинцового электрода в серной кислоте плотностью 1.28 г/см^3. Скорость развёртки 10^{-3} В/с

Деполяризующий эффект шлама должен оказывать влияние на величину скорости коррозии свинцового электрода. Как отмечалось ранее, в неперемешиваемом электролите скорость коррозии свинца крайне мала по причине высокого перенапряжения выделения водорода на свинце и низкой растворимости кислорода в электролите.

Перемешивание электролита и особенно присутствие в нём частиц диоксида свинца деполяризует электрод, что должно способствовать росту скорости коррозии свинцового электрода.

По методике, представленной выше, были проведены коррозионные испытания свинцового электрода в растворе 4.87 моль/л серной кислоты в условиях неперемешиваемого электролита и перемешиваемого электролита со взвесью частиц шлама (40 г/л). В процессе испытаний шлам в ячейке периодически обновляли. Кроме того, были проведены коррозионные испытания свинцового электрода с нанесённым на него слоем шлама. Испытания проводили при комнатной температуре. Результаты испытаний представлены в таблице. Видно, что наличие взвеси шлама в электролите в условиях проводимых испытаний в 2.6 раза увеличивает скорость коррозии свинцового электрода. При этом действие

шлама в виде взвеси или нанесённого в виде слоя практически одинаково.

Результаты коррозионных испытаний

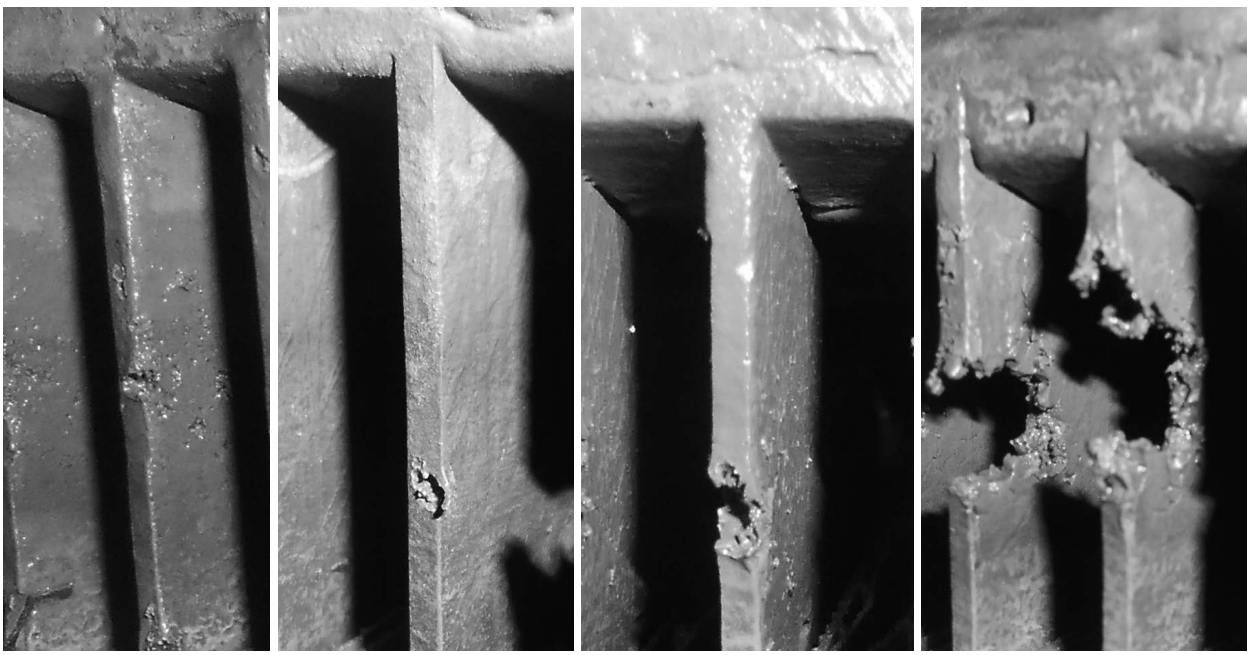
Режим испытания	Скорость коррозии	
	$г/г_{ОБР}\cdot ч$	$г/см^2_{ОБР}\cdot ч$
Свинцовый электрод в не перемешиваемой кислоте	$3.81\cdot10^{-6}$ (100%)	$1.60\cdot10^{-5}$ (100%)
Свинцовый электрод в перемешиваемой кислоте со взвесью шлама	$9.98\cdot10^{-6}$ (263%)	$4{,}23\cdot10^{-5}$ (265%)
Свинцовый электрод, покрытый слоем шлама в кислоте	$9.32\cdot10^{-6}$ (245%)	$3.61\cdot10^{-5}$ (225%)

На рис. 5 показаны дефекты, имеющие место на ушках отрицательных электродов свинцово-кислотных аккумуляторов большой ёмкости, конструкция которых предусматривает наличие системы перемешивания электролита. Из рисунка видно, что дефект носит развивающийся характер. Первоначально он представляет собой небольшое углубление на боковой кромке ушка, которое во времени значительно возрастает. Следует отметить, что рассматриваемые дефекты отмечались только на внешних боковых кромках ушек отрицательных электродов со стороны бака. Именно на эти поверхности происходит наплыв перемешиваемого электролита, несущего с собой частицы шлама, что позволяет использовать предложенный механизм роста скорости коррозии ушек отрицательных электродов за счёт контакта их с частицами шлама.

В процессе работы реального свинцово-кислотного аккумулятора, частицы шлама могут осаждаться на локальных неровностях поверхности ушек и ускорять скорость коррозии сплава ушек, увеличивая размер дефекта. Во время последующего заряда частицы шлама (PbO_2) и продукты его взаимодействия со сплавом ушек ($PbSO_4$, $nPbO\cdot PbSO_4$, PbO) должны восстанавливаться до губчатого свинца (Pb), что активирует поверхность дефектов. В процессе последующей стоянки аккумулятора на дефектах будут осаждаться новые порции шлама, ускоряя процесс их коррозии. Таким образом, со временем дефект может приобрести значительные размеры, негативно влияя на работу отрицательного электрода и свинцового аккумулятора в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовалось влияние частиц положительной активной массы, образующих взвесь в электролите (шлам) на работу отрицательного электрода свинцового аккумулятора. Было показано, что контакт таких частиц со свинцовым электродом приводит к значительному увеличению скорости его



а *б* *в* *г*

Рис. 5. Внешний вид дефектов на ушках отрицательных электродов свинцово-кислотных аккумуляторов большой ёмкости, демонстрирующий их развитие во времени, при работе системы перемешивания электролита

коррозии, что может приводить к появлению макродефектов на ушках отрицательных электродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takao O., Shigtharu O.* // J. Power Sources. 1997. Vol. 65. P. 65–70.

2. *Hue S.* // J. Power Sources. 1993. Vol. 45. P. 131–137.

3. *Berndt D.* Maintenance-Free Batteries. N.Y.: Research Studies Press Ltd., John Wiley & Sons Inc, 1997.

4. *Ernst E.* Electrochemical investigation of VRLA: dis. ... dr-techn. chem. Port Elizabeth Technikon, 2004.

5. *Каменев Ю. Б., Киселевич А. В., Леонов В. Н.* // Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8, № 3. С. 140–145.

6. *Ожиганова Н. Н., Лызлов Н. Ю., Агуф И. А.* // Сборник работ по химическим источникам тока. Вып. 14. Л.: Энергия. Ленингр. отд-ние, 1980. С. 10–12.

7. *Pavlov D., Popova R.* // Electrochim. Acta. 1970. Vol. 15. P. 1483–1491.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Андреев Владимир Николаевич — д-р хим. наук, заместитель директора, Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва. Служебный телефон: (495)952–2071, e-mail: vandr@phyche.ac.ru

Григорьев Сергей Александрович — д-р техн. наук, доцент, начальник отдела, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт, г. Москва. Служебный телефон: (499)196–9444, e-mail: S.Grigoriev@hepti.kiae.ru.

Гришина Елена Петровна — д-р хим. наук, ст. науч. сотрудник, Сибирский федеральный университет, г. Красноярск.

Грызлов Дмитрий Юрьевич — аспирант, Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва. Служебный телефон: (495)955–4593, e-mail: 6u2008@yandex.ru.

Гусев Валерий Николаевич — канд. хим. наук, заведующий сектором, Ярославский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института РАН. Служебный телефон: (0852) 24–6552.

Давыдова Елена Станиславовна — мл. науч. сотрудник, аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва. Служебный телефон: (495) 955–40–37, 903–523–51–68, e-mail: elena.s.davydova@yandex.ru.

Иванов Алексей Леонидович — канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник, Институт органической химии Уфимского научного центра РАН. Служебный телефон: (347) 235–58–00, e-mail: ivanov.chem@gmail.com.

Каменев Юрий Борисович — д-р техн. наук, профессор, начальник лаборатории, ЗАО «Электротяга«, г. Санкт-Петербург. Служебный телефон: (812)786–77–67, e-mail: lushina@mail.wplus.net.

Карасёва Елена Владимировна — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт органической химии Уфимского научного центра РАН. Служебный телефон: (347) 235–58–00, e-mail: karaseva@anrb.ru.

Колосницын Владимир Сергеевич — д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт органической химии Уфимского научного центра РАН. Служебный телефон: (347) 235–58–00, e-mail: kolos@anrb.ru.

Коровин Николай Васильевич — д-р техн. наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный телефон: (495)6730278, e-mail: NVKorovin@mail.ru

Кузьмина Елена Владимировна — канд. хим. наук, научный сотрудник, Институт органической химии Уфимского научного центра РАН. Служебный телефон: (347) 235–58–00, e-mail: kuzmina@anrb.ru.

Кулешов Николай Васильевич — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный телефон: (495)362–76–94, e-mail: KuleshovNV@mail.ru.

Кулова Татьяна Львовна — д-р хим. наук, заведующая лабораторией, Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва. Служебный телефон: (495)955–4593, e-mail: tkulova@mail.ru

Мироненко Александр Александрович — главный технолог, Ярославский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института РАН. Служебный телефон: (0852) 24–6552, e-mail: amironenko55@mail.ru.

Мочалов Сергей Эрнстович — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт органической химии Уфимского научного центра РАН. Служебный телефон: (347) 235–58–00, e-mail: mochalov.sergey@googlemail.com.

Наумов Виктор Васильевич — канд. физмат. наук, ученый секретарь, Ярославский Филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института РАН. Служебный телефон: (0852) 24–6552, e-mail: vvnau@rambler.ru.

Патрушева Тамара Николаевна — д-р техн. наук, профессор, Сибирский федеральный университет, г. Красноярск. E-mail: Pat55@mail.ru.

Пономарёв Иван Игоревич — канд. хим. наук, науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва. Служебный телефон: (499) 135–93–65, e-mail: le_mur_64@ineos.ac.ru.

Пономарёв Игорь Игоревич — д-р хим. наук, ведущий науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва. Служебный телефон: (499) 135–92–76, 903–264–21–01, e-mail: gagapon@ineos.ac.ru.

Попов Александр Сергеевич — магистрант, Сибирский федеральный университет, г. Красноярск.

Разорёнов Дмитрий Юрьевич — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва. Служебный телефон: (499) 135–93–65, e-mail: razar@ineos.ac.ru.

Рудый Александр Степанович — д-р физмат. наук, директор, Ярославский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института РАН. Служебный телефон: (0852) 24–6552, e-mail: rudy@uniyar.ac.ru.

Рыженков Алексей Викторович — аспирант, Сибирский федеральный университет, г. Красноярск. e-mail: ilansky@mail.ru.

Рычагов Алексей Юрьевич — канд. хим. наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва. Служебный телефон: (499) 955–40–19, 915–215–05–69, e-mail: rychagov69@mail.ru.

Скундин Александр Мордухаевич — д-р хим. наук, главный научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва. Служебный телефон: (495)952–1438, e-mail: askundin@mail.ru.

Славнов Юрий Алексеевич — канд. техн. наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный телефон: (495)3627694, e-mail: YASlavnov@rambler.ru

Сухова Галина Ивановна — канд. хим. наук, доцент, Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск, e-mail: analit@sibstu.kts.ru

Тарасевич Михаил Романович — д-р хим. наук, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва. Служебный телефон: (495) 952–49–29, e-mail: bogd@elchen.ac.ru.

Чудинов Евгений Алексеевич — д-р техн. наук, профессор, Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск. e-mail: fiveproject@mail.ru

Штомпель Георгий Алексеевич — инженер-технолог, ЗАО «Электротяга», г. Санкт-Петербург. Служебный телефон: (812)786–77–67, e-mail: batteryprofi@bk.ru.

Редактор *И.Ю. Бучко*
Обложка художников *А.З. Юзбашева, О.С. Кузнецова*
Корректор *Е.Б. Крылова*
Технический редактор *В.В. Володина*

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

Подписано в печать 28.09.13. Формат 60×84/8.
Усл. печ.л. 7,44(8,0). Тираж 250. Заказ 67

Типография Издательства Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.