

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Electrochemical Energetics

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

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

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

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

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

ЭХЭ

2023

ТОМ 23 № 4

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 23 № 4 2023

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

ISSN 1608-4039

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 23 No. 4 2023

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Редакционная коллегия:

канд. техн. наук *Д. В. Агафонов* (Россия)
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)
д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)
проф. *Амбеш Дикси* (Индия)
д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)
канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)
д-р хим. наук *А. В. Иванищев* (Россия)
д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)
д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)
д-р хим. наук *Н. В. Косова* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)
д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)
д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)
д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)
проф. *Весселин Найденов* (Болгария)
д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)
д-р хим. наук, акад. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

Editor-in-Chief

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

Deputy Editors-in-Chief

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

Executive Secretary

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

Editorial Board:

Cand. Sci. (Techn.) *Dmitrii V. Agafonov*
Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volkovich* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (Russia)
Dr., Associate Professor *Ambesh Dixit* (India)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovolskii* (Russia)
Cand. Sci. (Chem.) *Vasili V. Zhdanov* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Aleksandr V. Ivanishchev* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Nina V. Kosova*
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)
Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.), Academician of RAS
Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

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

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83
Саратовский университет, Институт химии
Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»
Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

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

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia
Saratov State University,
Institute of Chemistry
Editorial Office «Electrochemical Energetics»
Tel. +7-8452-516413

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

СОДЕРЖАНИЕ

*Губанова Т. В., Гаркушин И. К.,
Михалкина О. В.*

Поиск низкоплавких электролитов
функционального назначения
в четырехкомпонентной взаимной системе
 Na^+ , Rb^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^- **167**

*Леонова Н. М., Леонова А. М.,
Баширов О. А., Суздальцев А. В.*
Аноды на основе NiO/C для
литий-ионных источников тока **188**

*Голубятникова Л. Г., Мишинкин В. Ю.,
Гарипов Д. Р., Кузьмина Е. В.,
Колосницын В. С.*

Физико-химические свойства растворов
перхлората и тетрафторбората лития
в смеси сульфолана и сернистого
ангидрида **197**

*Кутлимуратов Р. М., Кузнецова А. Р.,
Агафонов Д. В., Суровикин Ю. В.*
О влиянии доли поверхности углеродного
материала, определяемой пористостью,
на линейность зарядно-
разрядных характеристик
двойнослойных суперконденсаторов **207**

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

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

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

CONTENTS

*Gubanova T. V., Garkushin I. K.,
Mikhalkina O. V.*

Search for low-melting functional
electrolytes in a four-component
reciprocal system Na^+ , Rb^+ , Cs^+ ||
 F^- , NO_3^-

167

*Leonova N. M., Leonova A. M.,
Bashirov O. A., Suzdaltsev A. V.*
NiO/C-based anodes for lithium-ion
current sources

188

*Golubyatnikova L. G., Mishinkin V. Yu.,
Garipov D. R., Kuzmina E. V.,
Kolosnitsyn V. S.*

Physical and chemical properties of lithium
perchlorate and tetrafluoroborate solutions
in the mixture of sulpholane and sulfurous
anhydride

197

*Kutlimuratov P. M., Kuznetsova A. R.,
Agafonov D. V., Surovikin Yu. V.*

On the influence of the carbon material
surface fraction determined by porosity
on the linearity of the charge-discharge
characteristics of DLSC

207

ISSN 1608-4039 (print)

ISSN 1680-9505 (online)

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

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

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 167–187

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 167–187

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-167-187>, EDN: TRXIMW

Научная статья

УДК 544.015.3+544.018.4

ПОИСК НИЗКОПЛАВКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^-

Т. В. Губанова[✉], И. К. Гаркушин, О. В. Михалкина

Самарский государственный технический университет

Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Губанова Татьяна Валерьевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии, lecome@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4168-3920>

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Михалкина Ольга Валерьевна, инженер кафедры общей и неорганической химии, mikhalysha@yandex.ru

Аннотация. Впервые проведено разбиение на стабильные элементы четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- ; построено древо фаз, подтвержденное экспериментальными данными дифференциального термического анализа. Изучено химическое взаимодействие в неизученном элементе ограничения – трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- и в четырехкомпонентной взаимной системе. Экспериментально изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- и стабильном тетраэдре $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- . В работе использован расчетно-графический способ прогнозирования температуры плавления в стабильных элементах четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- путем описания нижних и верхних границ свойств по данным одно-, двух- и трехкомпонентных систем. Выявленные составы эвтектических сплавов можно использовать в качестве низкоплавких электролитов для химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов, теплоносителей, расплавов-растворителей неорганических веществ и в качестве справочного материала.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, ионные солевые расплавы, трехкомпонентная взаимная система, невариантное равновесие, эвтектический состав, дифференциальный термический анализ

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

Для цитирования: Губанова Т. В., Гаркушин И. К., Михалкина О. В. Поиск низкоплавких электролитов функционального назначения в четырехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 167–187. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-167-187>, EDN: TRXIMW

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

Article

Search for low-melting functional electrolytes in a four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^-

T. V. Gubanova[✉], I. K. Garkushin, O. V. Mikhalkina

Samara State Technical University

244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia

Tatyana V. Gubanova, lecome@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4168-3920>

Ivan K. Garkushin, gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Olga V. Mikhalkina, mikhalysha@yandex.ru

Abstract. The division of the four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- into stable elements was carried out for the first time. The phase tree, confirmed by the experimental data from the differential thermal analysis, was constructed. The chemical interaction in a yet unexplored faceting element, i. e. in the three-component reciprocal system Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- , and in the four-component reciprocal system was studied. Phase equilibria in the three-component reciprocal system Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- and in the stable tetrahedron $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ of the four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- were experimentally studied. The calculation-graphical method to predict the melting temperature in the stable elements of the four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- by describing the lower and the upper boundaries of properties according to the data of the one-, two- and three-component systems was used. The obtained compositions of eutectic alloys can be used as low-melting electrolytes for chemical cells, heat-storing materials, heat-storage mediums, melt-solvents of inorganic substances and as a reference material.

Keywords: phase diagrams, ionic salt melts, three-component reciprocal system, invariant equilibrium, eutectic composition, differential thermal analysis

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the design part of the state order No. 0778-2020-0005.

For citation: Gubanova T. V., Garkushin I. K., Mikhalkina O. V. Search for low-melting functional electrolytes in a four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- . *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp.167–187 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-167-187>, EDN: TRXIMW

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастает потребность в расплавах солей, обладающих низкой температурой плавления, высокой электропроводностью и не имеющих агрессивных свойств. Перечисленным условиям отвечают галогенидные и нитратные солевые расплавы.

Изучение и использование в различных технологиях галогенидных и нитратных солевых расплавов ведется во многих странах мира. Расплавы солей привлекают внимание исследователей из-за наличия у них большого количества полезных свойств, таких как широкий диапазон рабочей температуры, низкое давление пара, стабильность к радиации, высокая специфическая емкость, широкий диапазон растворимости, устойчивость к коррозии и т. д. [1–7]. Область использования смешанных солевых расплавов намного более обширна, чем чистых компонентов. Интерес исследователей к смесям расплавленных солей обусловлен их более низкими температурами плавления по сравнению с индивидуальными веществами, что позволяет увеличить температурный диапазон их применения [8–10].

Многочисленные исследования показали, что расплавленные соли могут быть использованы в качестве теплоносителя для системы CSP (Concentrating Solar Power – Технология концентрирования солнечной энергии) как материал, подходящий для хранения (TES) и передачи (HTF) тепловой энергии (энергия выделяется и поглощается во время фазового перехода) [1]. Результаты исследований выявили, что вода, термальное масло и ионная жидкость ограничены низкой температурой применения, а газ – низкими плотностью, удельной теплоемкостью и теплопроводностью. Высокая температура плавления и высокая стоимость ограничивают использование металлических расплавов. Поэтому в настоящее время солевые расплавы являются одними из наиболее перспективных аккумулирующих материалов [10].

Системы хранения тепловой энергии на основе расплавленных солей позволяют обеспечить достаточное количество тепловой энергии для устранения естественных перебоев и для производства электроэнергии [10]. На протяжении нескольких десятилетий технология аккумулирования теп-

ловой энергии базируется на использовании расплавов нитратных солей [11–14].

Стремление обеспечить передачу тепла без потерь между источниками тепла и химическими процессами с более высокой температурой обуславливает переход к высокотемпературным солевым расплавам как средствам теплопередачи [15, 16]. Жидкие фториды подходят для высокотемпературных применений. Соли фтора не разлагаются и могут быть относительно химически инертны [16], поэтому важным и необходимым считается разработка фторидных составов смесей с низкой температурой плавления.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбрана четырехкомпонентная взаимная система Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- , в состав которой входят шесть солей. Индивидуальные характеристики этих солей указаны в табл. 1.

Четырехкомпонентная взаимная система Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- образована 9 двойными системами с общим катионом MeA_1 - MeA_2 и общим анионом Me_1A - Me_2A . Все системы исследованы разными

авторами с применением визуально-политермического, дифференциального термического и термографического методов [19–21]. Данные по двойным системам сведены в табл. 2.

Четырехкомпонентная взаимная система представляет собой призму, в основании которой лежат две трехкомпонентные системы – NaF-RbF-CsF и $\text{NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$; стороны – три тройные взаимные системы: Na^+ , $\text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- ; Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- и Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- . Данные по изученным системам представлены в табл. 3. Обзор показал, что неизученной в объекте исследования остается одна трёхкомпонентная взаимная система Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- .

Исследование двойных, тройных и многокомпонентных систем – процесс сложный и трудоемкий. Поэтому при планировании эксперимента возможно аналитическое описание и построение зависимостей температур плавления составов в различных системах координат. Это позволит проследить изменение свойств и спрогнозировать физико-химические свойства неисследованных систем с большим количеством компонентов. Зависимости могут быть построены с использованием степен-

Таблица 1 / Table 1

Термические и термодинамические свойства солей, входящих в объект исследования Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^-
Thermal and thermodynamic properties of the salts being under study Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^-

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	Плавление		Полиморфное превращение		Литература
			t , °C	$\Delta_m H_{298}^0$, кДж/моль	t , °C	$\Delta_t H_{298}^0$, кДж/моль	
NaF	-572.83	-542.57	996	33.472	–	–	[17]
RbF	-555.76	-525.85	795	25.815	–	–	[18]
CsF	-553.50	-525.65	703	21.714	–	–	[18]
NaNO ₃	-468.19	-367.36	306	15.062	276	4.184	[17]
RbNO ₃	-495.13	-398.15	312	4.602	164	3.891	[18]
					220	3.221	
					290	0.962	
CsNO ₃	-505.72	-405.95	409	13.807	154	3.765	[18]

Таблица 2 / Table 2

Данные о характеристиках двухкомпонентных систем, входящих в объект исследования
 $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Data on the characteristics of the two-component systems being under study $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Система	Характер нонвариантного превращения	Состав компонента смеси, мол. %		$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Литература
		1	2		
NaF-RbF	Эвтектика	32.8	68.2	667	[19]
NaF-CsF	То же	20.0	80.0	615	[20]
RbF-CsF	Непрерывный ряд твердых растворов				[20]
NaF-NaNO ₃	Эвтектика	3.5	96.5	304	[21]
RbF-RbNO ₃	То же	10.0	90.0	254	[21]
CsF-CsNO ₃	То же	32.0	68.0	335	[21]
NaNO ₃ -RbNO ₃	То же	69.4	30.6	175	[19]
	Дистектика	50.0	50.0	176,5	
	Эвтектика	47.6	53.4	171	
NaNO ₃ -CsNO ₃	То же	53.0	47.0	194	[20]
RbNO ₃ -CsNO ₃	Непрерывный ряд твердых растворов				[20]

Таблица 3 / Table 3

Данные о характеристиках трехкомпонентных и тройных взаимных систем, входящих в объект исследования
 $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Data on the characteristics of the three-component and ternary reciprocal systems being under study $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Система	Характер нонвариантного превращения	Состав компонента смеси, мол. %				$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Литература
		1	2	3	4		
NaF-RbF-CsF	Минимум	23.2	27.1	49.7	–	599	[22]
NaNO ₃ -RbNO ₃ -CsNO ₃	Эвтектика	40.0	43.5	16.5	–	150	[22]
$\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$	Эвтектика	4.0	67.4	–	28.6	160	[23]
	Эвтектика	4.0	45.6	–	50.4	156	
	Эвтектика	3.0	–	10.0	87.0	253	
$\text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$	Непрерывные ряды твердых растворов					[24]	

ных, логарифмических или полулогарифмических функций [25–27].

На рис. 1 представлены литературные данные и экспериментальные данные авторов статьи по температурам плавления исходных компонентов, двух- и трехкомпонентных эвтектик элементов ограничения четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ (см. табл. 1–3).

Для оценки температурного диапазона плавления четырехкомпонентных эвтектик описаны аналитически и построены графические зависимости верхней и ниж-

ней границ температур плавления от одного до трех компонентов в низкоплавких и тугоплавких смесях систем. Верхнюю и нижнюю границы описывают следующие уравнения:

$$t_{\text{пл1}} = 1148.14 - 181.22 \cdot n^2 + 30 \cdot n^3$$

– верхняя граница,

$$\ln(t_{\text{пл}}) = 5.7252 - 0.0141 \cdot n^2 \cdot \ln(n) - \frac{1.5705 \cdot \ln(n)}{n}$$

– нижняя граница,

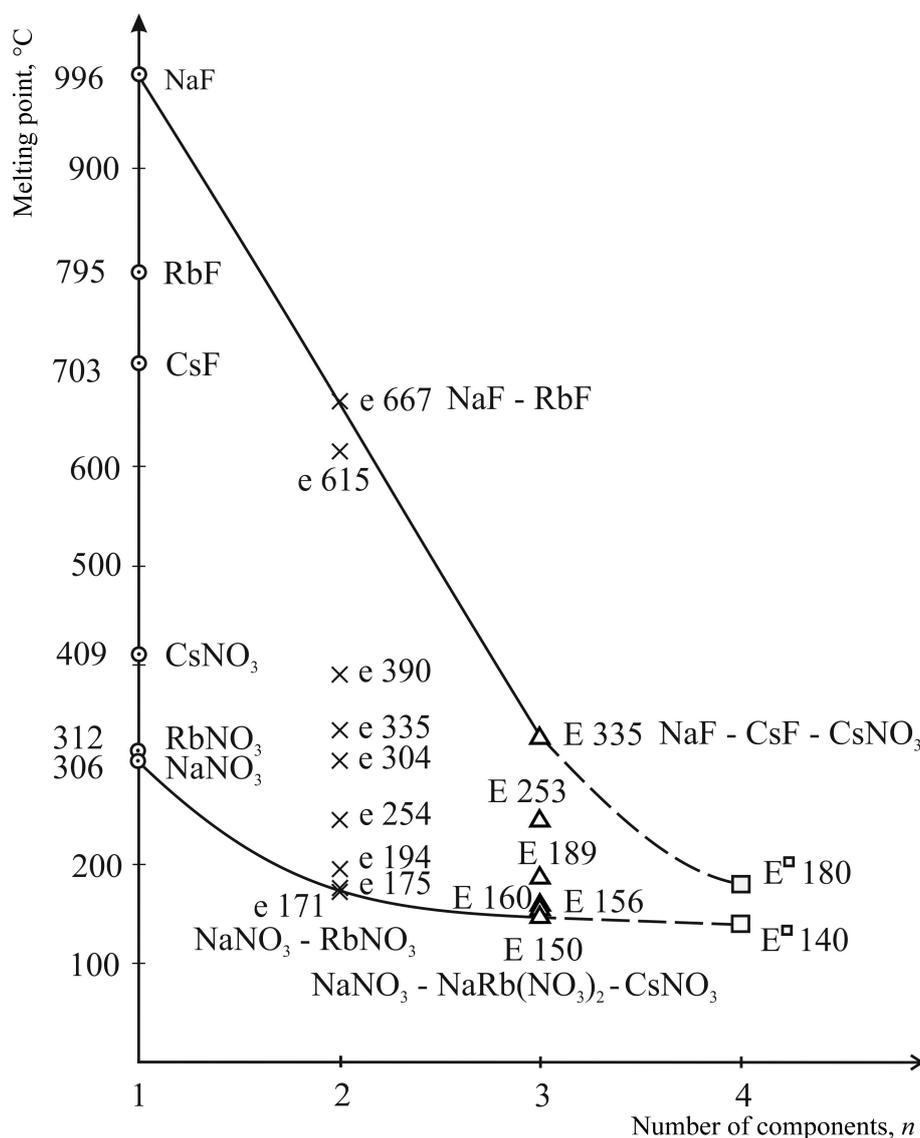


Рис. 1. Данные по температурам плавления исходных компонентов, двойных и тройных эвтектик систем четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^-

Fig. 1. Data on the melting points of the initial components, binary and ternary eutectics of the systems of the four-component reciprocal system Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^-

где $t_{\text{пл1}}$, $-t_{\text{пл}}$, – температуры плавления тугоплавких и низкоплавких эвтектик, °C, соответственно; n – число компонентов в эвтектическом составе.

По графику можно определить, что ожидаемые значения верхней и нижней температур плавления четырехкомпонентных эвтектических смесей систем лежат в диапазоне температур от 140 до 180°C.

Экспериментальное исследование составов солевых систем проводили при по-

мощи дифференциального сканирующего калориметра ДСК-500 (Лаборатория аналитического приборостроения СамГТУ, Россия). В связи с тем, что технические характеристики микрокалориметра ДСК-500 позволяют проводить исследования в диапазоне температур от +25 до +500°C, часть составов четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- исследованы на высокотемпературной установке дифференциального термического анализа

с верхним подводом термодинамики [28, 29]. Регистрацию температуры осуществляли Pt–Pt/Rh – комбинированной термопарой. Холодные спаи термостатировали при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Сигнал поступал на АЦП, преобразовывался в цифровой сигнал в интерфейсе программы DSC Tool 2.0 (Лаборатория аналитического приборостроения СамГТУ, Россия) с выводом на компьютер. Скорость нагрева (охлаждения) смесей, помещенных в платиновые микротигли, составляла 15 К/мин. Высокое качество разделения пиков достигалось за счет использования малых масс навесок исследуемых образцов систем, равных от 0.095 до 0.100 г. Индифферентное вещество – свежепрокаленный Al_2O_3 («ч.д.а.»). Точность измерения температуры составляла $\pm 0.25^\circ C$, при точности взвешивания составов ± 0.0001 г на аналитических весах VIBRA HT (Shinko Denshi Co., LTD. Япония).

Квалификация используемых в работе реактивов: (ч.д.а.) – NaF, RbF; (ч.) – $NaNO_3$, $RbNO_3$, $CsNO_3$, CsF. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в мольных процентах, температуры – в градусах Цельсия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трехкомпонентная взаимная система Na^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^- [30]. В системе возможны три варианта разбиения: два диагональных (рис. 2, а, б) и один без диагоналей (рис. 2, в).

С помощью термодинамического расчета определим стабильную диагональ в трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^- . В точке конверсии K протекает реакция обмена:



Расчет теплового эффекта реакции $\Delta_r H_{298}^0$ и энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ проведен с использованием следствия из закона Гесса для стандартных условий (см. табл. 1):

$$\Delta_r H_{298}^0 = -56.86 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -55.51 \text{ кДж/моль}.$$

Расчет позволил отнести систему к сингулярной необратимо-взаимной, с резким сдвигом химического равновесия в сторону солей NaF - $CsNO_3$, по классификации Бергмана [31]. Пара стабильных солей NaF - $CsNO_3$ делит систему на два фазовых треугольника – NaF - $NaNO_3$ - $CsNO_3$ и NaF - CsF - $CsNO_3$ (см. рис. 2, а). Древо фаз системы представлено на рис. 3.

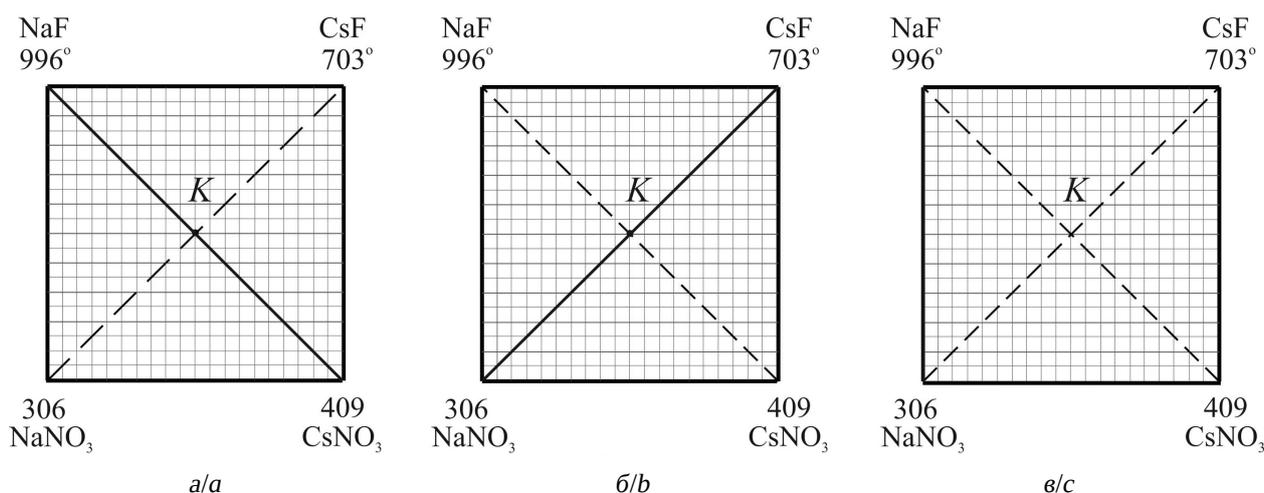


Рис. 2. Варианты расположения стабильной диагонали в трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^-

Fig. 2. Options on the stable diagonal location in the three-component reciprocal system Na^+ , Cs^+ || F^- , NO_3^-

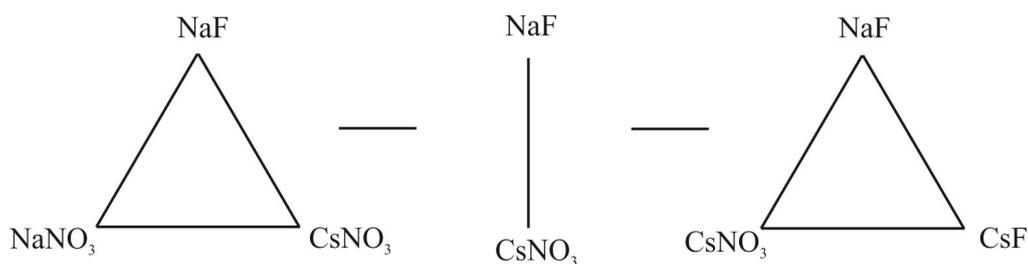


Рис. 3. Древо фаз трехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$
 Fig. 3. The phase tree of the three-component reciprocal system Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

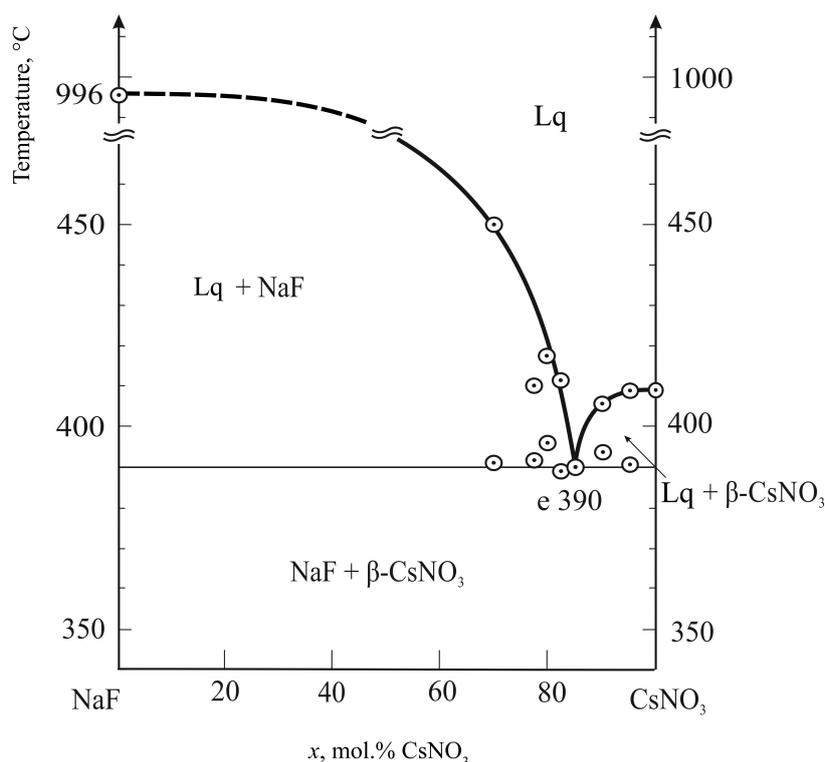


Рис. 4. T - x диаграмма квазибинарной системы NaF - CsNO_3
 Fig. 4. The T - x diagram of the quasi-binary system NaF - CsNO_3

Для подтверждения разбиения системы на симплексы исследована экспериментально квазибинарная система NaF - CsNO_3 (рис. 4) с температурой плавления 390°C и составом 15% NaF , 85% CsNO_3 .

Проекция поверхности ликвидуса трехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ на квадрат составов представлена на рис. 5. Система образована двойными системами ограничения эвтектического типа: NaF - CsF , CsF - CsNO_3 , NaNO_3 - CsNO_3 , NaF - NaNO_3 (см. табл. 2). Следовательно,

в ликвидусе трехкомпонентной взаимной системы будет две тройные эвтектики.

Первым экспериментально исследован фазовый треугольник NaF - CsF - CsNO_3 (см. рис. 5). Для определения характеристик трехкомпонентной эвтектики E_1 в поле кристаллизации нитрата цезия выбран и экспериментально исследован политермический разрез AB (A – 15% NaF , 85% CsNO_3 ; B – 15% CsF , 85% CsNO_3). T - x диаграмма разреза представлена на рис. 6.

Исследование политермического разреза AB позволило определить соотноше-

ние NaF : CsF в квазитройной эвтектике E_1 . Исследование разреза $CsNO_3 - \bar{E}_1 - E_1$ позволило установить температуру плавления 330°C и состав эвтектики (NaF – 2%, CsF – 31%, $CsNO_3$ – 67%) по наличию на термо-

грамме кривой охлаждения состава нон-вариантного разреза одного симметричного теплового эффекта. Поверхность фазового треугольника NaF-CsF- $CsNO_3$ состоит из трех полей кристаллизации NaF, CsF, β - $CsNO_3$.

Затем экспериментально исследован фазовый треугольник NaF-NaNO₃- $CsNO_3$. Исходя из расположения эвтектик в двойных системах в низкоплавкой области NaNO₃ выбран разрез OC (O – 80% NaNO₃, 20% NaF; C – 80% NaNO₃, 20% $CsNO_3$), пересекающий поля нитрата и фторида натрия, который позволил установить проекцию квазитройной эвтектики \bar{E}_2 в стабильном элементе NaF-NaNO₃- $CsNO_3$ и положение линии совместной кристаллизации NaF и NaNO₃ (см. рис. 5, треугольник I). Исследованием нонвариантного разреза $NaNO_3 - \bar{E}_2 - E_2$, выходящего из вершины NaNO₃ и проходящего через проекцию квазитройной эвтектики \bar{E}_2 , установлен состав тройной эвтектики E_2 – 2% NaF, 58%

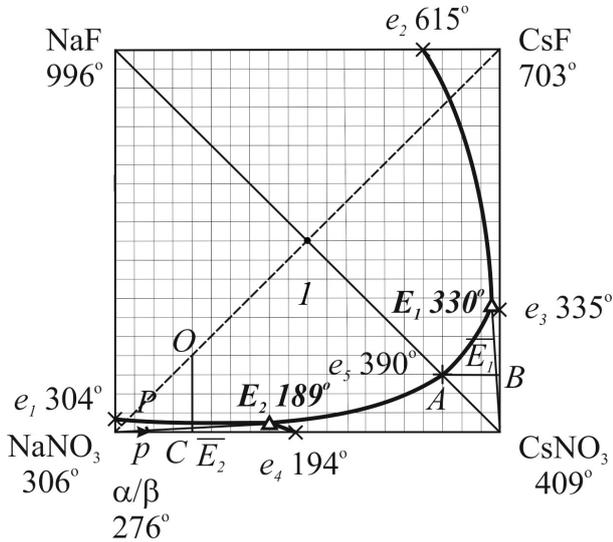


Рис. 5. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы $Na^+, Cs^+ || F^-, NO_3^-$

Fig. 5. The square of the compositions of the three-component reciprocal system $Na^+, Cs^+ || F^-, NO_3^-$

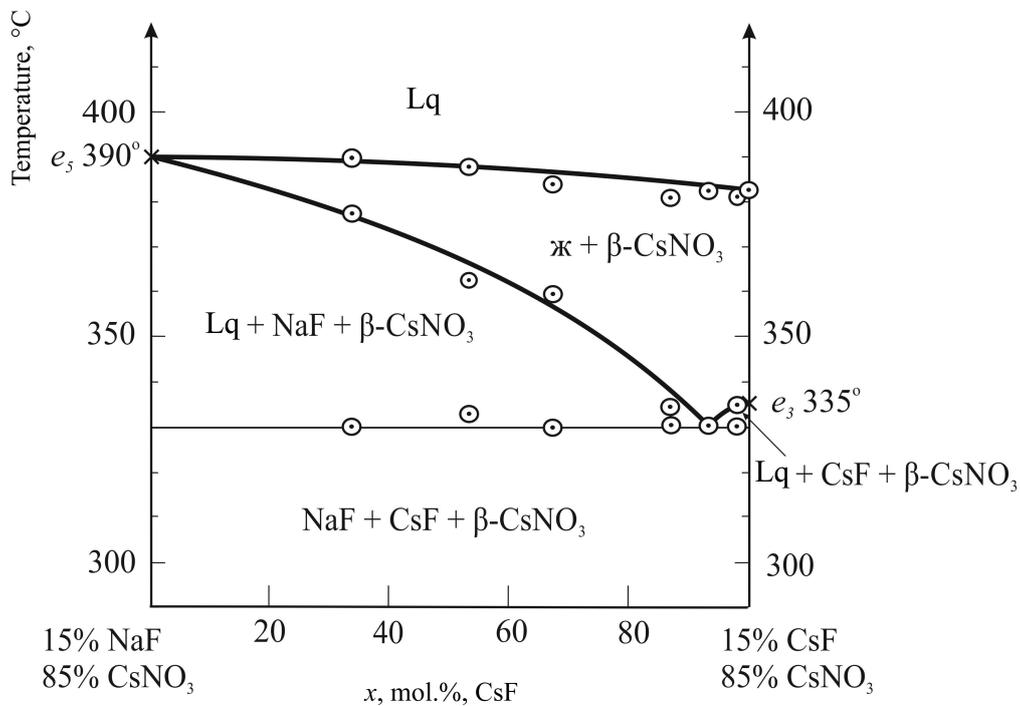


Рис. 6. $T-x$ диаграмма разреза AB трехкомпонентной взаимной системы $Na^+, Cs^+ || F^-, NO_3^-$

Fig. 6. The $T-x$ diagram of the AB section of the three-component reciprocal system $Na^+, Cs^+ || F^-, NO_3^-$

NaNO₃, 40% CsNO₃ и температура плавления 189°C.

Поверхность кристаллизации фазового треугольника NaF-NaNO₃-CsNO₃ состоит из четырех полей кристаллизации: NaF, β-NaNO₃ и α-NaNO₃, β-CsNO₃. Поле тугоплавкого фторида натрия преобладает в системе, оттесняя поля кристаллизации других компонентов.

В табл. 5 представлены сведения о нон-, моно- и дивариантных равновесных состояниях трехкомпонентной взаимной системы Na⁺, Cs⁺ || F⁻, NO₃⁻ соответственно для точек, линий и поверхностей фазовой диаграммы.

Четырехкомпонентная взаимная система Na⁺, Rb⁺, Cs⁺ || F⁻, NO₃⁻ представлена на рис. 7.

С целью описания характера фазового комплекса четырехкомпонентной взаимной системы Na⁺, Rb⁺, Cs⁺ || F⁻, NO₃⁻ проведено разбиение системы на симплексы с применением теории графов [32–34]. Исходной информацией явилось положение стабильных секущих элементов в системах низшей размерности. Соединение D (NaRb(NO₃)₂) выклинивается вследствие образования непрерывного ряда твердых растворов между нитратами рубидия и цезия внутри трехкомпонентной системы NaNO₃-RbNO₃-CsNO₃. Поэтому секущая CsNO₃-D не участвует в разбиении треугольника составов, т. е. фазовый треугольник представляет собой один симплекс. В трехкомпонентной взаимной системе Na⁺, Rb⁺ || F⁻, NO₃⁻ присутствуют две стабильные секущие: NaF-RbNO₃ и NaF-D.

Таблица 5 / Table 5

Сведения о нон-, моно- и дивариантных равновесиях в трехкомпонентной взаимной системе Na⁺, Cs⁺ || F⁻, NO₃⁻
The information about in-, mono- and divariant equilibria in the three-component reciprocal system Na⁺, Cs⁺ || F⁻, NO₃⁻

Дивариантные равновесия	
Дивариантные поля	Фазовые равновесия
e ₁ E ₂ e ₅ E ₁ e ₂ NaFe ₁	ж ⇌ NaF
e ₂ E ₁ e ₃ CsFe ₂	ж ⇌ CsF
e ₃ E ₁ e ₅ E ₂ e ₄ CsNO ₃ e ₃	ж ⇌ β-CsNO ₃
e ₁ PpNaNO ₃ e ₁	ж ⇌ β-NaNO ₃
PE ₂ e ₃ pP	ж ⇌ α-NaNO ₃
Моновариантные равновесия	
Моновариантные линии	Фазовые равновесия
e ₂ E ₁	ж ⇌ NaF + CsF
e ₃ E ₁	ж ⇌ CsF + β-CsNO ₃
E ₁ e ₅ E ₂	ж ⇌ NaF + β-CsNO ₃
e ₄ E ₂	ж ⇌ α-NaNO ₃ + β-CsNO ₃
PE ₂	ж ⇌ NaF + α-NaNO ₃
e ₁ P	ж ⇌ NaF + β-NaNO ₃
Нонвариантные равновесия	
Нонвариантные точки	Фазовые равновесия
E ₁	ж ⇌ NaF + CsF + β-CsNO ₃
E ₂	ж ⇌ NaF + α-NaNO ₃ + β-CsNO ₃

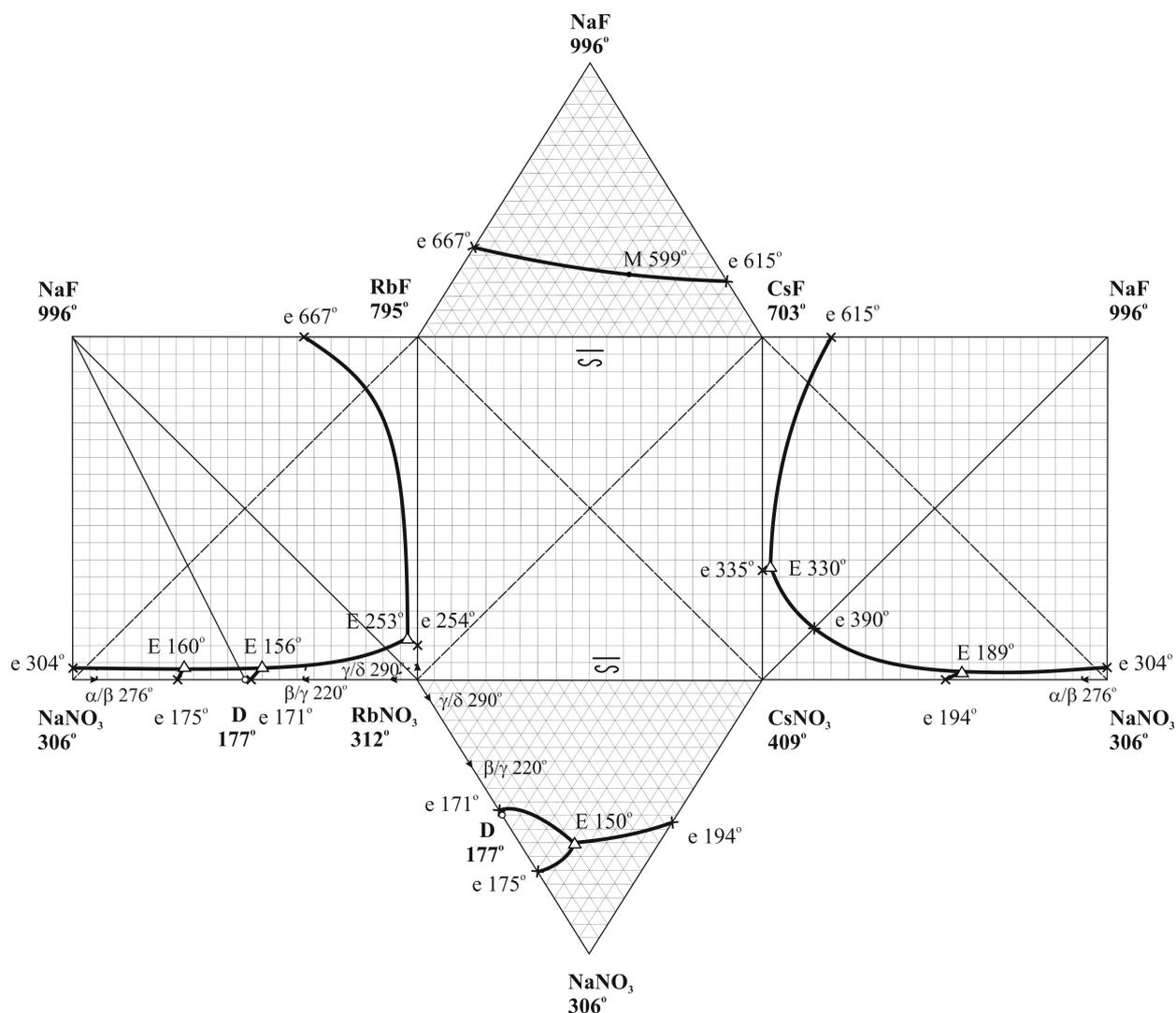


Рис. 7. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Fig. 7. Development of the facet elements of the four-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

В системе $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ стабильной диагональю является $\text{NaF}-\text{CsNO}_3$.

На рис. 8 показаны остов и развертка призмы составов системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$.

Суммируя реакции для точек конверсии K_1 и K_3 , получаем реакцию обмена, протекающую в смеси, отвечающей составу центральной точки линии конверсии K_1-K_3 :

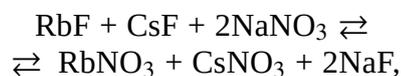
точка K_1



точка K_3



линия $\text{K}_1 - \text{K}_3$



$$\Delta_r H_{298}^0 = -100.87 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -103.02 \text{ кДж/моль.}$$

Состав точки конверсии K_1 обозначим через x , а состав точки конверсии K_3 – через $(1-x)$. Тогда получаем:

точка K_1



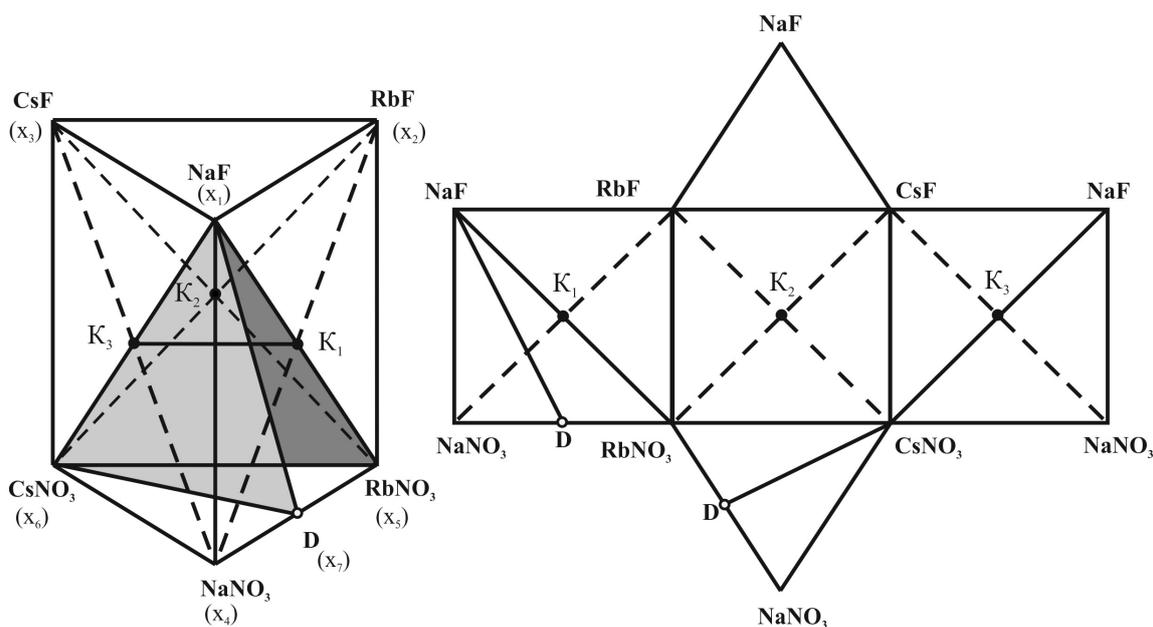
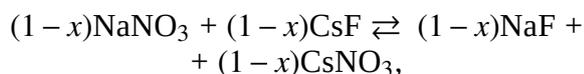


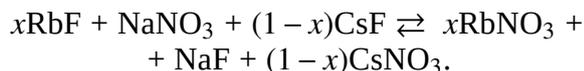
Рис. 8. Схема призмы составов и схема развертки четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Fig. 8. The scheme of composition prism and the development drawing of the four-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

точка K_3



линия $K_1 - K_3$



Следовательно, стабильными продуктами реакции после кристаллизации из расплава будут NaF и фаза твердых растворов $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{NO}_3$.

Исходные данные по разбиению элементов ограничения тройных и тройных взаимных систем заносятся в матрицу смежности исследуемой четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$. Элементами матрицы служат 0 и 1. Если вершины смежны на диаграмме составов, то на пересечении строки и столбца ставится 1, если не смежны – 0. Сверху и в первом столбце матрицы записаны номера исходных солей. Данные из рис. 8 позволяют записать матрицу смежности (табл. 6).

Таблица 6 / Table 6

Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Adjacency matrix of the four-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Исходные соли	Индексы	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7
NaF	X_1	1	1	1	1	1	1	1
RbF	X_2		1	1	0	1	1	0
CsF	X_3			1	0	1	1	0
NaNO_3	X_4				1	0	1	1
RbNO_3	X_5					1	1	1
CsNO_3	X_6						1	1
D	X_7							1

Считаем призму состава системы графом, т. е. множеством вершин и множеством ребер, между которыми определена смежность. Составляем и решаем логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$\prod_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^n (x_i - x_j), \quad (1)$$

где n – общее число компонентов системы, включая все образующиеся двойные и тройные соединения; i, j – номера вершин; $x_{i,j}$ – индексы вершин.

Вершина X_2 не связана с последующими вершинами X_4 и X_7 , поэтому для нее произведение (1) имеет вид: $(X_2 + X_4)(X_2 + X_7)$. Вершина X_3 не имеет связи с вершинами X_4 и X_7 , и произведение сумм для нее – $(X_3 + X_4)(X_3 + X_7)$.

Если рассуждать аналогично, то для вершины X_4 , которая не имеет связи с вершиной X_5 , произведение сумм равно $X_4 + X_5$. Вершины X_5, X_6, X_7 не имеют несмежных пар.

Получаем произведение сумм несмежных пар вершин, число которых зависит от числа компонентов и образуемых ими химических соединений в системе

$$(X_2 + X_4)(X_2 + X_7)(X_3 + X_4)(X_3 + X_7) \times (X_4 + X_5). \quad (2)$$

Перемножим суммы в произведении с учетом закона поглощения, и после всех преобразований выражение (2) приобретает

вид

$$X_2X_3X_5 + X_2X_3X_4 + X_4X_7. \quad (3)$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязных графов произведения (3) получена совокупность симплексов:

$$\begin{aligned} X_1X_4X_6X_7 &- \text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}, \\ X_1X_5X_6X_7 &- \text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}, \\ X_1X_2X_3X_5X_6 &- \text{NaF-RbF-CsF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3. \end{aligned}$$

Древо фаз системы должно было бы иметь следующее линейное строение (рис. 9) и включать два стабильных тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}$, $\text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}$ и пентатоп $\text{NaF-RbNO}_3\text{-RbF-CsNO}_3\text{-CsF}$, связанных между собой общими элементами смежных симплексов – секущими треугольниками $\text{NaF-CsNO}_3\text{-D}$, $\text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$.

Однако, вследствие отсутствия связи $\text{CsNO}_3\text{-D}$ в тройной системе $\text{NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$, два тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}$ и $\text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-D}$ объединяются в один – $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-RbNO}_3$. Поэтому древо фаз представлено только двумя симплексами – стабильным тетраэдром $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-RbNO}_3$ и стабильным пентатопом $\text{NaF-RbF-CsF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$, соединяющихся между собой стабильным треугольником $\text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ (рис. 10).

Элементами ограничения полученного объединенного стабильного тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-RbNO}_3$ являются стабильные треугольники: $\text{NaF-NaNO}_3\text{-CsNO}_3$, $\text{NaF-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$, $\text{NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$, $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3$. На рис. 11 приведена

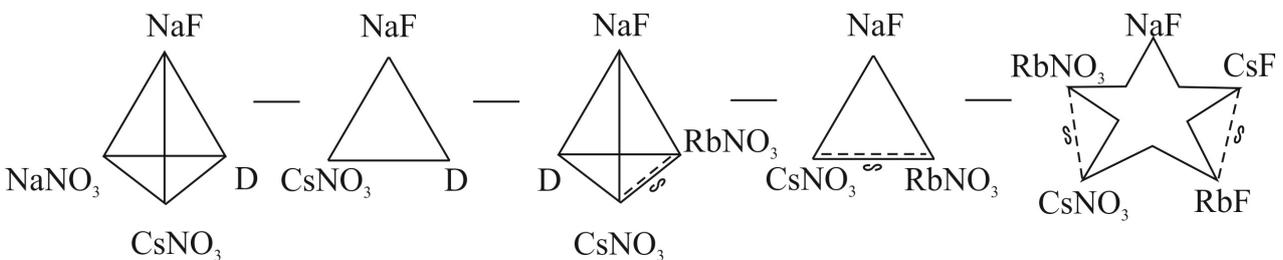


Рис. 9. Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Fig. 9. The phase tree of the $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ system

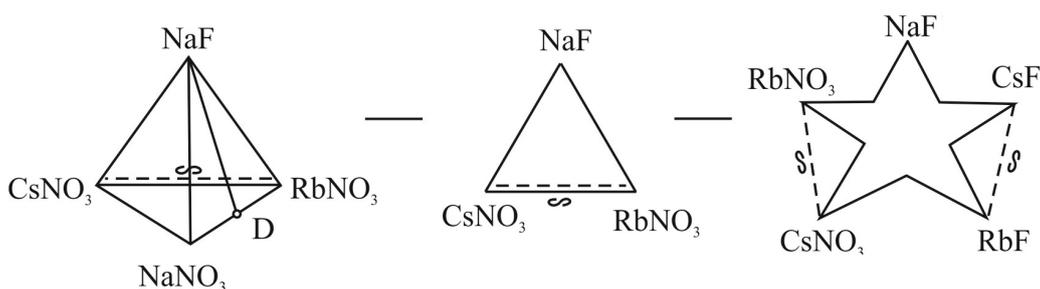


Рис. 10. Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Fig. 10. The phase tree of the $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ system

развертка граневых элементов стабильного тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$.

Для нахождения и определения характеристик точек невариантных равновесий, исходя из расположения точек невариантного равновесия в системах низшей размерности – двух- и трехкомпонентных систем, в объеме нитрата натрия выбрали двумерное политермическое сечение abc (a – 80% NaNO_3 , 20% NaF ; b – 80% NaNO_3 , 20% CsNO_3 ; c – 80% NaNO_3 , 20% RbNO_3 , рис. 11, 12). В двумерном политермическом сечении abc выбран для экспериментального изучения одномерный политермический разрез KP (K – 80% NaNO_3 , 4% NaF , 16% RbNO_3 ; P – 80% NaNO_3 , 4% NaF , 16% CsNO_3 ; рис. 12, 13).

чение abc (a – 80% NaNO_3 , 20% NaF ; b – 80% NaNO_3 , 20% CsNO_3 ; c – 80% NaNO_3 , 20% RbNO_3 , рис. 11, 12). В двумерном политермическом сечении abc выбран для экспериментального изучения одномерный политермический разрез KP (K – 80% NaNO_3 , 4% NaF , 16% RbNO_3 ; P – 80% NaNO_3 , 4% NaF , 16% CsNO_3 ; рис. 12, 13).

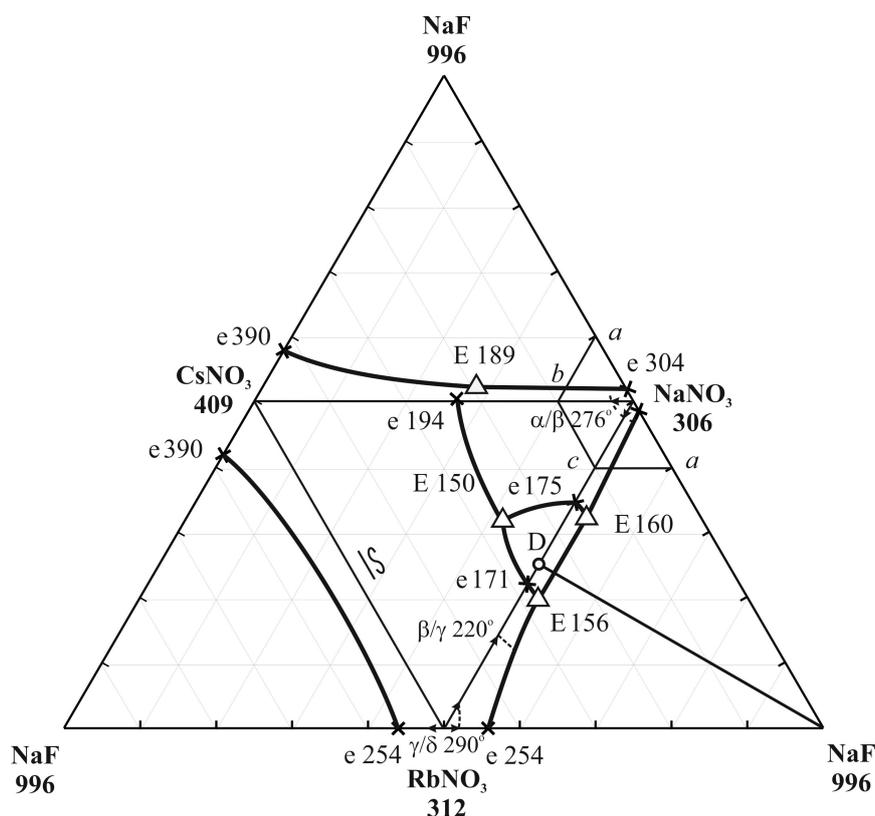


Рис. 11. Развертка граневых элементов объединенного стабильного тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ и расположение сечения abc

Fig. 11. Development of the facet elements of the combined stable tetrahedron $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ of the four-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ the location of the abc section

Определили проекцию $\overline{E^{\square}}$ четверной эвтектической точки на разрез KP по отсутствию на кривой охлаждения данного сплава теплового эффекта, соответствующего совместной кристаллизации трех фаз (см. рис. 12, 13). Из состава точки проекции рассчитали соотношение концентраций компонентов $RbNO_3 : CsNO_3$ в четверной эвтектике.

Далее исследован разрез $a - \overline{E^{\square}} - \overline{E^{\square}}$ с постоянным соотношением концентраций компонентов: $RbNO_3 : CsNO_3$ (рис. 12, 14). Определена проекция $\overline{E^{\square}}$ четверной эвтектики на двумерное сечение abc по отсутствию на кривой ДТА охлаждения данного состава термоэффекта, отвечающего совместной кристаллизации двух фаз; рассчи-

тано соотношение концентраций компонентов $RbNO_3 : CsNO_3 : NaF$ в четверной эвтектике.

Дальнейшее исследование системы заключалось в изучении неинвариантного разреза $NaNO_3 - \overline{E^{\square}} - E^{\square}$ (рис. 15) с постоянным соотношением концентраций трех компонентов: $RbNO_3 : CsNO_3 : NaF$.

На рис. 16 представлен интерфейс программы с кривой охлаждения состава, отвечающего четверной эвтектике стабильного тетраэдра $NaF-NaNO_3-RbNO_3-CsNO_3$ четырехкомпонентной взаимной системы $Na^+, Rb^+, Cs^+ \parallel F^-, NO_3^-$.

Состав четверной эвтектики – 2.0% NaF, 45.0% $NaNO_3$, 43.0% $RbNO_3$, 10.0% $CsNO_3$ с температурой плавления $149^{\circ}C$.

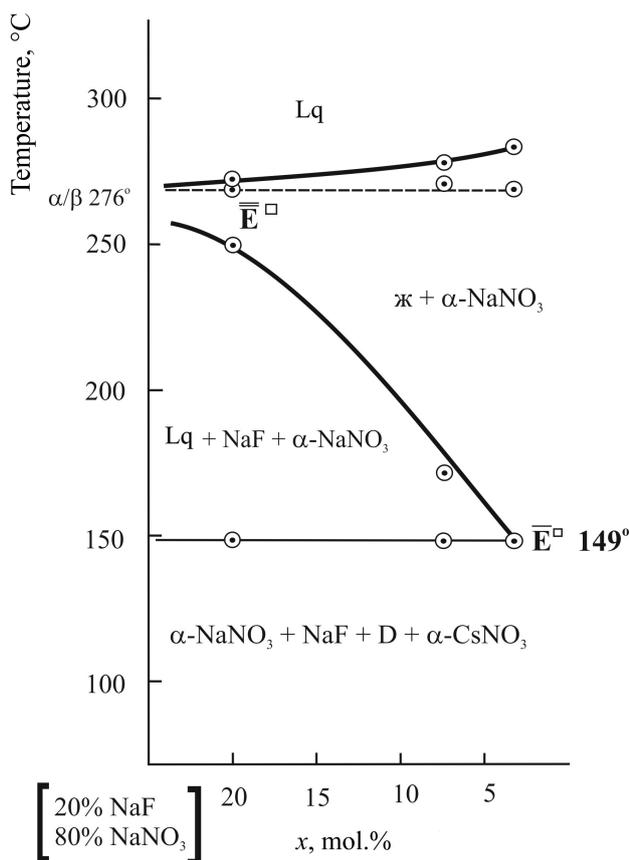


Рис. 14. $T-x$ диаграмма разреза $a - \overline{E^{\square}} - \overline{E^{\square}}$ стабильного тетраэдра $NaF-NaNO_3-RbNO_3-CsNO_3$

Fig. 14. The $T-x$ diagram of the $a - \overline{E^{\square}} - \overline{E^{\square}}$ section of the stable tetrahedron $NaF-NaNO_3-RbNO_3-CsNO_3$

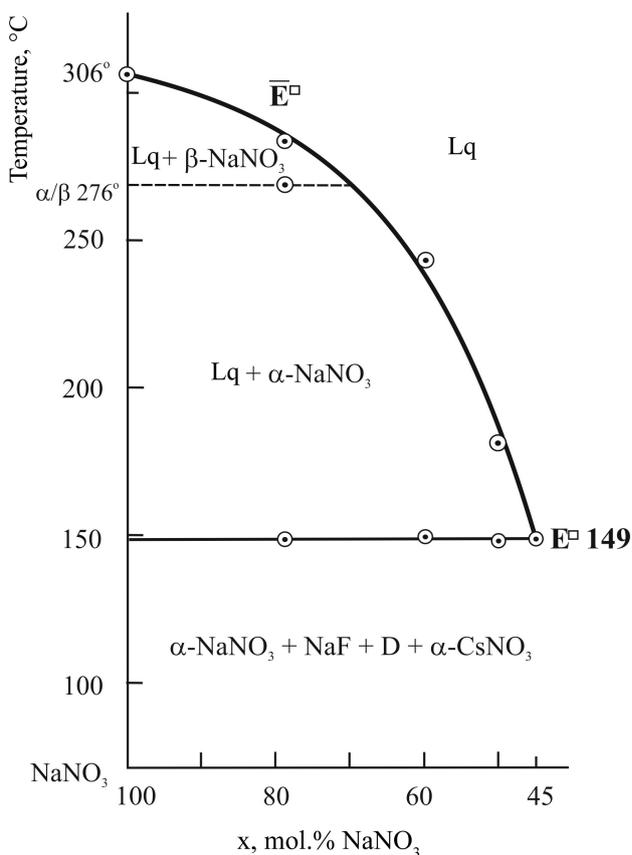


Рис. 15. Неинвариантный разрез стабильного тетраэдра $NaF-NaNO_3-RbNO_3-CsNO_3$

Fig. 15. The invariant cut of the stable tetrahedron $NaF-NaNO_3-RbNO_3-CsNO_3$

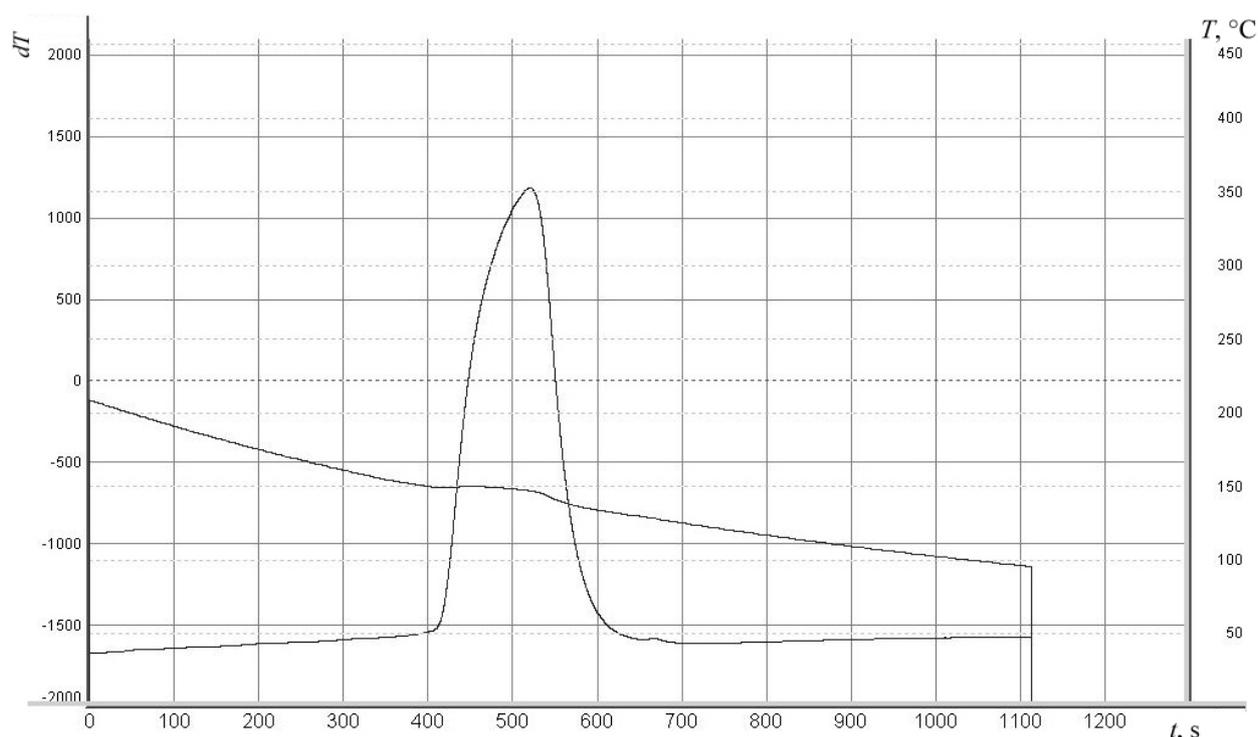


Рис. 16. Термограмма эвтектического состава стабильного тетраэдра $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$
 Fig. 16. The thermogram of the eutectic composition of the stable tetrahedron $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описано химическое взаимодействие в тройных взаимных системах, две из которых $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ и $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ относятся к необратимо-взаимному типу, а третья система $\text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ является обратимо-взаимной, и подтверждено результатами исследования фазовых равновесных состояний.

По результатам проделанного эксперимента в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$ уточнили положение границ (верхней и нижней) температуры плавления состава эвтектической смеси (рис. 17).

Уравнение кривой, описывающее верхнюю границу по экспериментальным данным, имеет вид:

$$\frac{1}{t_{\text{пл}}} = 0.00071 - 3.4 \cdot 10^{-5} \cdot n^{1.5} + 0.00012 \cdot e^n.$$

Уравнение кривой, описывающее нижнюю границу по экспериментальным дан-

ным, имеет вид:

$$t_{\text{пл}} = 120.129 + 1.071 \cdot n^2 + \frac{185.331}{n^2}.$$

Сравнивая значения максимальной (180°C) и минимальной (140°C) температуры прогнозируемого диапазона по литературным данным со значением температуры, установленной экспериментально, необходимо отметить, что значение лежит в температурном диапазоне ближе к нижней границе (см. рис. 1, 17). Это указывает на хорошую сходимость данных прогноза температур плавления четырехкомпонентных эвтектик и возможность использования графика (нижней границы) для подбора составов смесей функционального назначения в качестве электролитов или теплоаккумулирующих материалов по заданным параметрам – температурам фазового перехода, числу компонентов и состава.

Из графика видно, что при увеличении числа компонентов систем от 1 до 4 происходит уменьшение температур плавления,

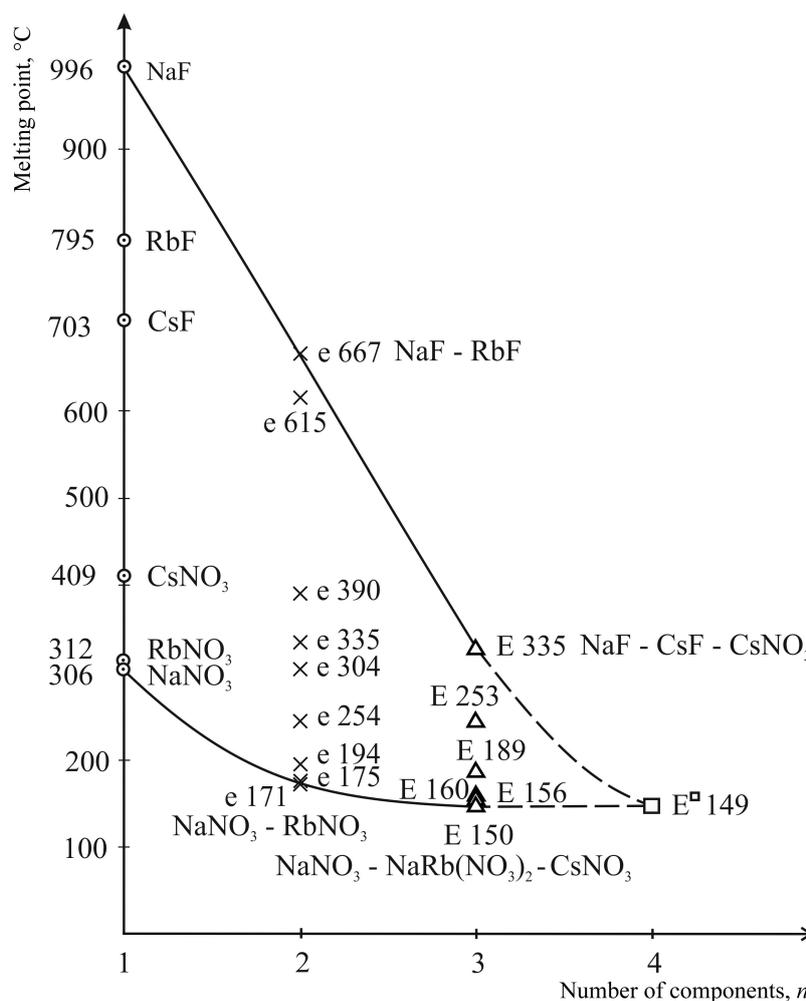


Рис. 17. Данные эксперимента по температурам плавления исходных компонентов, двойных и тройных эвтектик систем, являющихся элементами ограничения четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Fig. 17. Experimental data on the melting temperatures of the initial components, the binary and ternary eutectics of the systems being the faceting elements of the four-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$

что согласуется с принципом нивелирования свойств: температуры плавления низкоплавких эвтектических составов при увеличении мерности системы стремятся к предельному значению, что хорошо иллюстрирует нижняя граница на графике прогноза.

Удельные энтальпии эвтектических составов определены при помощи сравнения с удельной энтальпией эталонных веществ [35]. В качестве эталонов были выбраны AgNO_3 с температурой плавления 210°C для E_2 ($t_{\text{пл}} = 189^\circ\text{C}$) и KNO_3 с температурой плавления 334°C для E_1 ($t_{\text{пл}} = 330^\circ\text{C}$) и 128°C (полиморфный переход ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)) для E_7 ($t_{\text{пл}} = 149^\circ\text{C}$). Был выполнен пересчет

мольной энтальпии плавления в удельную по формуле:

$$\Delta_m H_{\text{уд},i} = \frac{\Delta_m H_{\text{мол},i}}{M_i}, \quad (4)$$

где $\Delta_m H_{\text{уд},i}$ – удельная энтальпия плавления компонента, Дж/г; $\Delta_m H_{\text{мол},i}$ – мольная энтальпия плавления компонента, Дж/моль; M_i – молярная масса компонента, г/моль;

$$\begin{aligned} \Delta_m H_{\text{AgNO}_3} &= \frac{\Delta_m H_{\text{AgNO}_3, \text{ мол}}}{M_{\text{AgNO}_3}} = \\ &= \frac{12.13}{169.8} = 71.42 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_m H_{\text{KNO}_3} &= \frac{\Delta_m H_{\text{KNO}_3, \text{ мол}}}{M_{\text{KNO}_3}} = \\ &= \frac{9.80}{101.1} = 96.96 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}; \\ \Delta_m H_{\text{KNO}_3} &= \frac{\Delta_m H_{\text{KNO}_3, \text{ мол}}}{M_{\text{KNO}_3}} = \\ &= \frac{5.04}{101.1} = 48.82 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}.\end{aligned}$$

Расчет удельной энтальпии плавления состава проводили по формуле:

$$\Delta_m H_e = \Delta_m H_{\text{эт}} \cdot \frac{S_e}{S_{\text{эт}}} \cdot \frac{T_e}{T_{\text{эт}}}, \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}, \quad (5)$$

где $\Delta_m H_{\text{эт}}$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, близкого по температуре фазового перехода к исследуемому составу, Дж/г; S_e , $S_{\text{эт}}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающие плавлению эвтектическому составу и фазовому переходу эталонного вещества соответственно; T_e , $T_{\text{эт}}$ – температуры плавления эвтектического состава и фазового перехода эталонного вещества соответственно, К,

$$\begin{aligned}\Delta_m H_{E_2(189^\circ\text{C})} &= 71.42 \cdot \frac{2824610}{1819978.5} \cdot \frac{189}{210} = \\ &= 100 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_m H_{E_1(330^\circ\text{C})} &= 96.96 \cdot \frac{620068.3}{927992} \cdot \frac{330}{334.5} = \\ &= 64 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_m H_{E_7(149^\circ\text{C})} &= 49.82 \cdot \frac{3032133}{1082940} \cdot \frac{149}{128} = \\ &= 162 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}.\end{aligned}$$

ВЫВОДЫ

Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- на стабильные элементы позволило построить и подтвердить экспериментально древо фаз, которое включает стабильные тетраэдр и пентатоп, соединяющиеся стабильным треугольником. Использование конверсионного метода позволило описать химические взаимодействия в неизученном элементе ограничения – трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- и в четырехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- .

С учетом элементов ограничения четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- проведено аналитическое описание и построена графическая зависимость верхней и нижней границ температур плавления эвтектических сплавов от количества компонентов системы и получен температурный диапазон для стабильных тетраэдров.

Методом дифференциального термического анализа экспериментально изучены квазидвойная NaF-CsNO_3 , трехкомпонентная взаимная система Na^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- и стабильный тетраэдр $\text{NaF-NaNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ четырехкомпонентной взаимной системы Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- . Установлены температуры плавления, составы эвтектических смесей и удельные энтальпии плавления. Полученные низкотемпературные эвтектические смеси могут быть рекомендованы в качестве электролитов для химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов, теплоносителей, расплаво-растворителей неорганических веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Искандаров К. И. Физико-химический анализ взаимодействия многокомпонентных систем из галогенидов и нитратов некоторых металлов в расплавах : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1990. 26 с.

2. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.

3. Расулов А. И. Фазовые равновесия, плотность и электропроводность в системе LiCl-NaCl

KCl-SrCl₂-Sr(NO₃)₂: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Махачкала, 2008. 22 с.

4. Гаркушин И. К., Дворянова Е. М., Губанова Т. В., Сухаренко М. А. Функциональные материалы : учеб. пособие : в 2 ч. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2015. Ч. 1. 387 с.

5. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наукова думка, 1988. 116 с.

6. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И., Гаркушин А. И., Баталов Н. Н. Электролиты для химических источников тока: формирование и исследование систем, составы и свойства // Электрохимическая энергетика. 2015. Т. 15, № 4. С. 180–195. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2015-15-4-180-195>

7. Yaxuan Xiong, Zhenyu Wang, Peng Xu, Chen Hongbing, Yuting Wu. Experimental investigation into the thermos-physical properties by dispersing nanoparticles to the nitrates // Energy Procedia. 2019. Vol. 158. P. 5551–5556. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.588>

8. Qing-Guo Zhao, Chun-Xu Hu, Su-Jie Liu, Hang Guob. The thermal conductivity of molten NaNO₃, KNO₃ and their mixtures // Energy Procedia. 2017. Vol. 143. P. 774–779. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.761>

9. Peng Xu, Xiaoyu Guo, Yaxuan Xiong, Yuting Wu, Chongfang Ma. The effect of added magnesium nitrate on the thermophysical property of sodium nitrate // Energy Procedia. 2019. Vol. 158. P. 547–552. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.150>

10. Gimenez P., Fereres S. Effect of heating rates and composition on the thermal decomposition of nitrate based molten salts // Energy Procedia. 2015. Vol. 69. P. 654–662. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.075>

11. Ortega-Fernández I., Grosu Y., Ociob A., Arias P. L., Rodríguez-Asequinolaza J., Faik A. New insights into the corrosion mechanism between molten nitrate salts and ceramic materials for packed bed thermocline systems: A case study for steel slag and Solar salt // Solar Energy. 2018. Vol. 173. P. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.040>

12. Federsel K., Wortmann J., Ladenberger M. High-temperature and Corrosion Behavior of Nitrate Nitrite Molten Salt Mixtures Regarding their Application in Concentrating Solar Power Plants // Energy Procedia. 2015. Vol. 69. P. 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.071>

13. Пат. 2489777 РФ, МПК6 H01M 6 / 20. Расплаваемый электролит для химического источника тока / Гаркушин И. К., Мальцева А. В., Губанова Т. В., Мощенский Ю. В. № 2012101734/07 ; Заявл. 18.01.2012 ; Опубли. 10.08.2013, Бюл. № 22.

14. Пат. 2489776 РФ, МПК6 H01M 6/20. Электролит для химического источника тока / Гаркушин И. К., Мальцева А. В., Губанова Т. В., Колядо А. В. № 201150158/07 ; Заявл. 09.12.2011 ; Опубли. 10.08.2013, Бюл. № 22.

15. Huiqin Yin, Shuang Wu, Xueliang Wang, Long Yan, Wenguan Liu. Thermodynamic description for the NaF-KF-RbF-ZnF₂ system // Journal of Fluorine Chemistry. 2019. Vol. 217. P. 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.09.008>

16. Holcomb D. E., Cetiner S. M. An Overview of Liquid-Fluoride-Salt Heat Transport Systems // Oak Ridge National Laboratory. September 2010. Publ. Oak Ridge, Tennessee, UT-BATTELLE, LLC. 87 p.

17. Термические константы веществ : справочник / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. 10, ч. 1. 254 с.

18. Термические константы веществ : справочник / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. 10, ч. 2. 444 с.

19. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник : в 2 ч. / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой, Н. А. Васиной. М. : Metallurgia, 1977. Ч. 2. 304 с.

20. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник : в 2 ч. / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой, Н. А. Васиной. М. : Metallurgia, 1977. Ч. 1. 416 с.

21. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Мальцева А. В. Физико-химическое взаимодействие в системах из галогенидов и нитратов s-элементов. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2016. 108 с.

22. Диаграммы плавкости солевых систем : справочник : в 6 ч. / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Химия, 1977. Ч. 5. 392 с.

23. Диогенов Г. Г., Кириллова В. Ф. Система Na, Rb||F, NO₃. Деп. в ВИНТИ, № 757 хп-85 деп. М., 1985. 155 с.

24. Диогенов Г. Г., Кириллова В. Ф. Системы K, Rb||F, NO₃ и Rb, Cs||F, NO₃ // Журн. неорг. химии. 1961. Т. 28, вып. 9. С. 2384–2388.

25. Гаркушин И. К., Фролов Е. И., Губанова Т. В. Поиск оптимальных солевых составов электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов по двум параметрам // Электрохимическая энергетика. 2011. Т. 11, № 2. С. 93–102.

26. Сорокина Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. Поиск солевых составов электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов на основе пятикомпонентной взаимной системы Li, K||F, Cl, VO₃, MoO₄ // Электрохимическая энергетика. 2012. Т. 12, № 3. С. 129–138.

27. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И., Дворянова Е. М., Истомова М. А., Гаркушин А. И. Функциональные материалы на основе многокомпонентных солевых систем // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60, № 3. С. 374–391. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14120095>

28. Уэндландт У. Термические методы анализа / пер. с англ. под ред. В. А. Степанова, В. А. Берштейна. М. : Мир, 1978. 526 с.

29. Wagner M. Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications, 2018. 349 p.

30. Михалкина О. В., Губанова Т.В. Поиск низкоплавких составов в тройной взаимной системе из фторидов и нитратов натрия и цезия // XXI Всерос. конф. молодых ученых-химиков (с междунар. участием) : тез. докл. Нижний Новгород : Изд-во ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2018. С. 418.

31. Бергман А. Г., Бухалова Г. А. Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексообразованием // Изв. сектора физ.-хим. анализа. 1952. Т. 21. С. 228–249.

32. Краева А. Г., Давыдова Л. С., Первикова В. Н., Посытайко В. И., Алексеева В. А. Метод разбиения (триангуляции) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением теории графов и ЭВМ // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1972. Т. 202, № 4. С. 850–853.

33. Оре О. Теория графов. М. : Наука, 1980. 336 с.

34. Трунин А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара : Самар. гос. техн. ун-т ; СамВен, 1997. 308 с.

35. Гаркушин И. К., Мощенский Ю. В., Фролов Е. И., Егунов В. П. Термический анализ и калориметрия. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 457 с.

REFERENCES

1. Iskandarov K. I. *Fiziko-khimicheskii analiz vzaimodeistviia mnogokomponentnykh sistem iz galogenidov i nitratov nekotorykh metallov v rasplavakh* [Physico-chemical analysis of the interaction of multi-component systems of halides and nitrates of some metals in melts]. Thesis Diss. Cand. Sci. (Chem.). Tashkent, 1990. 26 p. (in Russian).

2. *Khimicheskie istochniki toka: spravochnik. Pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina* [Korovin N. V., Skundin A. M., eds. Chemical current sources: handbook]. Moscow, Moscow Power Engineering Institute Publ., 2003. 740 p. (in Russian).

3. Rasulov A. I. *Fazovye ravnovesiia, plotnost' i elektroprovodnost' v sisteme LiCl-NaCl-KCl-SrCl₂-Sr(NO₃)₂* [Phase equilibria, density and electrical conductivity in the LiCl-NaCl-KCl-SrCl₂-Sr(NO₃)₂]. Thesis Diss. Cand. Sci. (Chem.). Makhachkala, 2008. 22 p. (in Russian).

4. Garkushin I. K., Dvorianova E. M., Gubanova T. V., Sukharenko M. A. *Funktsional'nye materialy: ucheb. posobie: v 2 chastyakh* [Functional materials: Textbook]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2015, pt. 1, 387 p. (in Russian).

5. Delimarskii Yu. K., Barchuk L. P. *Prikladnaia khimiia ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ion melts]. Kiev, Naukova dumka, 1988. 116 p. (in Russian).

6. Garkushin I. K., Gubanova T. V., Frolov E. I., Garkushin A. I., Batalov N. N. Electrolytes for chemical current sources: Formation and research of systems, compositions and properties. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 180–195 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2015-15-4-180-195>

7. Yaxuan Xionga, Zhenyu Wang, Peng Xu, Chen Hongbing, Yuting Wu. Experimental investigation into the thermos-physical properties by dispersing nanoparticles to the nitrates. *Energy Procedia*, 2019, vol. 158,

pp. 5551–5556. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.588>

8. Qing-Guo Zhao, Chun-Xu Hu, Su-Jie Liu, Hang Guob. The thermal conductivity of molten NaNO₃, KNO₃ and their mixtures. *Energy Procedia*, 2017, vol. 143, pp. 774–779. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.761>

9. Peng Xu, Xiaoyu Guo, Yaxuan Xiong, Yuting Wu, Chongfang Ma. The effect of added magnesium nitrate on the thermophysical property of sodium nitrate. *Energy Procedia*, 2019, vol. 158, pp. 547–552. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.150>

10. Gimenez P., Fereres S. Effect of heating rates and composition on the thermal decomposition of nitrate based molten salts. *Energy Procedia*, 2015, vol. 69, pp. 654–662. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.075>

11. Ortega-Fernández I., Grosu Y., Ociob A., Arisb P. L., Rodríguez-Aseguinolaza J., Faik A. New insights into the corrosion mechanism between molten nitrate salts and ceramic materials for packed bed thermocline systems: A case study for steel slag and Solar salt. *Solar Energy*, 2018, vol. 173, pp. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.040>

12. Federsel K., Wortmann J., Ladenberger M. High-temperature and Corrosion Behavior of Nitrate Nitrite Molten Salt Mixtures Regarding their Application in Concentrating Solar Power Plants. *Energy Procedia*, 2015, vol. 69, pp. 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.071>

13. Garkushin I. K., Mal'tseva A. V., Gubanova T. V., Moshchenskii Yu. V. *Rasplavljaemyi elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka* [Melted electrolyte for chemical current source]. Pat. 2489777 RF, MPK6 N01M 6/20, application of January 18, 2012 (in Russian).

14. Garkushin I. K., Mal'tseva A. V., Gubanova T. V., Koliado A. V. *Elektrolit dlia khimicheskogo istochnika toka* [Electrolyte for chemical current source].

Pat. 2489776 RF, MPK6 N01M 6/20, application of December 09, 2011 (in Russian).

15. Huiqin Yin, Shuang Wu, Xueliang Wang, Long Yan, Wenguan Liu. Thermodynamic description for the NaF-KF-RbF-ZnF₂ system. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, vol. 217, pp. 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.09.008>

16. Holcomb D. E., Cetiner S. M. An Overview of Liquid-Fluoride-Salt Heat Transport Systems // OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. September 2010. Publ. Oak Ridge, Tennessee, UT-BATTELLE, LLC. 87 p.

17. *Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik. Pod red. V. P. Glushko* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances: handbook]. Moscow, VINITI Publ., 1981, iss. 10, part 1. 254 p. (in Russian).

18. *Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik. Pod red. V. P. Glushko* [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances: handbook]. Moscow, VINITI Publ., 1981, iss. 10, part 2. 444 p. (in Russian).

19. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem: spravochnik: v 2 chastyakh. Pod red. V. I. Posypaiko, E. A. Alekseevoi, N. A. Vasinoi. Ch. 2* [Posypaiko V. I., Alekseeva E. A., Vasina N. A., eds. Melting diagrams of salt systems: handbook]. Moscow, Metallurgy, 1977, part 2. 304 p. (in Russian).

20. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem: spravochnik: v 2 chastyakh. Pod red. V. I. Posypaiko, E. A. Alekseevoi, N. A. Vasinoi. Ch. 1* [Posypaiko V. I., Alekseeva E. A., Vasina N. A., eds. Melting diagrams of salt systems: handbook]. Moscow, Metallurgy, 1977, part 1. 416 p. (in Russian).

21. Garkushin I. K., Gubanova T. V., Maltseva A. V. *Fiziko-khimicheskoe vzaimodeistvie v sistemakh iz galogenidov i nitratov s-elementov* [Physicochemical interaction in systems of halides and nitrates of s-elements]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2016. 108 p. (in Russian).

22. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem: spravochnik: v 6 chastyakh. Pod red. V. I. Posypayko, E. A. Alekseevoi. Ch. 5* [Posypayko V. I., Alekseeva E. A., eds. Melting diagrams of salt systems: handbook]. Moscow, Khimia, 1977, part 5. 392 p. (in Russian).

23. Diogenov G. G., Kirillova V. F. *Sistema Na, Rb||F, NO₃* [System Na, Rb||F, NO₃]. Dep. v VINITI, no. 757 hp-85 dep. Moscow, 1985. 155 p. (in Russian).

24. Diogenov G. G., Kirillova V. F. *Sistemy K, Rb||F, NO₃ i Rb, Cs||F, NO₃* [Systems K, Rb||F, NO₃ and Rb, Cs||F, NO₃]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1961, vol. 28, no. 9, pp. 2384–2388 (in Russian).

25. Garkushin I. K., Frolov E. I., Gubanova T. V. Search for optimal salt compositions of electrolytes for

chemical current sources and heat storage materials by two parameters *Electrochemical Energetics*, 2011, vol. 11, no. 2, pp. 93–102 (in Russian).

26. Sorokina E. I., Garkushin I. K., Gubanova T. V. Search for salt compositions of electrolytes for chemical current sources and heat storage materials based on a five-component mutual system Li, K||F, Cl, VO₃, MoO₄. *Electrochemical Energetics*, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 129–138 (in Russian).

27. Garkushin I. K., Gubanova T. V., Frolov E. I., Dvoryanova E. M., Istomova M. A., Garkushin A. I. Functional materials based on multicomponent salt systems. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2015, vol. 60, no. 3, pp. 374–391 (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S0044457X14120095>

28. Uendlandt U. *Termicheskie metody analiza. Pod red. V. A. Stepanova, V. A. Bershteina* [Stepanov V. A., Bershtein V. A., eds. Thermal methods of analysis]. Moscow, Mir, 1978. 526 p. (in Russian).

29. Wagner M. *Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects*. Hanser Publications, 2018. 349 p.

30. Mikhalkina O. V., Gubanov T. V. Search for low-melting compounds in a triple mutual system of fluorides and nitrates of sodium and caesium. *XXI Vserossiskay konferentsiy molodykh uchenykh khimikov (s mezhdunarodnym uchastiem): tez. dokl.* [XXI All-Russian Conference of Young Scientists and Chemists (with international participation): abstracts of reports]. Nizhny Novgorod, 2018. 418 p. (in Russian).

31. Bergman A. G., Bukhalova G. A. Thermodynamic relationships in triple mutual systems with complexation. *Izvestiy sektora fiziko-khimicheskogo analiza* [News of the Sector of Physical and Chemical Analysis], 1952, vol. 21, pp. 228–249 (in Russian).

32. Kraeva A. G., Davydova L. S., Pervikova V. N., Posypayko V. I., Alekseeva V. A. Method of partitioning (triangulation) diagrams of the composition of multicomponent mutual systems with complex connections using graph theory and computers. *Doklady AN SSSR. Seriya Khimiia* [Reports of the Academy of Sciences of the USSR. Chemistry series], 1972, vol. 202, no. 4, pp. 850–853 (in Russian).

33. Ore O. *Teoriya grafov* [Theory of Graph]. Moscow, Nauka, 1980. 336 p. (in Russian).

34. Trunin A. S. *Kompleksnaya metodologiya issledovaniya mnogokomponentnykh sistem* [Complex methodology of multicomponent systems research]. Samara, Samara State Technical University Publ., SamVen Publ., 1997. 308 p. (in Russian).

35. Garkushin I. K., Moshenskiy Yu. V., Frolov E. I., Egunov V. P. *Termicheskii analiz i kalorimetriya* [Thermal analysis and calorimetry]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2013. 457 p. (in Russian).

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 188–196

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 188–196

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-188-196>, EDN: SMCTZS

Научная статья

УДК 544.643

АНОДЫ НА ОСНОВЕ NiO/C ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Н. М. Леонова[✉], А. М. Леонова, О. А. Баширов, А. В. Суздальцев

Уральский федеральный университет, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 28

Леонова Наталия Максимовна, младший научный сотрудник лаборатории электрохимических материалов и технологий, n.m.leonova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1016-8977>

Леонова Анастасия Максимовна, младший научный сотрудник лаборатории электрохимических материалов и технологий, a.m.leonova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5900-7045>

Баширов Олег Андреевич, инженер лаборатории электрохимических материалов и технологий, bashirov.oleg@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5509-8816>

Суздальцев Андрей Викторович, доктор химических наук, заведующий лабораторией электрохимических материалов и технологий, a.v.suzdaltsev@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3004-7611>

Аннотация. В настоящее время ведется активный поиск анодного материала для литий-ионных источников тока (ЛИИТ). Потенциально возможными материалами ЛИИТ являются оксиды переходных металлов (SnO₂, NiO и другие). В работе методом термического разложения Ni(CH₃COO)₂·4H₂O получен субмикронный порошок NiO, изготовлен композитный анод NiO/C и изучено его поведение при многократном циклировании в составе анодного полуэлемента ЛИИТ. Показана работоспособность данного анодного материала и определены его основные энергетические характеристики. После 40 циклов разрядная емкость анода NiO/C составила 355 мА·ч/г при токе C/10 и кулоновской эффективности 99–100%.

Ключевые слова: литий-ионные источники тока, оксид никеля, композитный материал, анодный материал, кулоновская эффективность, разрядная емкость

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-03-2023-006 от 16.01.2023, FEUZ-2020-0037).

Для цитирования: Леонова Н. М., Леонова А. М., Баширов О. А., Суздальцев А. В. Аноды на основе NiO/C для литий-ионных источников тока // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 188–196. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-188-196>, EDN: SMCTZS

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

Article

NiO/C-based anodes for lithium-ion current sources

N. M. Leonova[✉], A. M. Leonova, O. A. Bashirov, A. V. Suzdaltsev

Уральский федеральный университет, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 28

Natalia M. Leonova, n.m.leonova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1016-8977>

Anastasia M. Leonova, a.m.leonova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5900-7045>

Oleg A. Bashirov, bashirov.oleg@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5509-8816>

Andrey V. Suzdaltsev, a.v.suzdaltsev@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3004-7611>

Abstract. Nowadays, the active search for an anode material, which can be used in lithium-ion current sources, takes place. The potential anode materials are transition metal oxides (SnO₂, NiO and others). In this work, submicron NiO powder was obtained using the thermal decomposition of Ni(CH₃COO)₂·4H₂O. Besides, a NiO/C composite anode was fabricated and its behavior in the anode half-cell of lithium-ion current source was studied during multiple cycling. The workability of the anode material was shown and its main energy

characteristics were determined. The discharge capacity of the NiO/C anode was 355 mA·h/g at the current of C/10 and Coulomb efficiency was 99–100% after 40 cycles.

Keywords: lithium-ion current sources, nickel oxide, composite material, anode material, Coulomb efficiency, discharge capacity

Acknowledgments. This work was carried out in the frame of the State Assignment number 075-03-2023-006 dated 16.01.2023 (the theme number FEUZ-2020-0037).

For citation: Leonova N. M., Leonova A. M., Bashirov O. A., Suzdaltsev A. V. NiO/C-based anodes for lithium-ion current sources. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 188–196 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-188-196>, EDN: SMCTZS

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует острая потребность в разработке устройств хранения энергии с улучшенными характеристиками. Одними из таких устройств считаются литий-ионные источники тока [1]. Для улучшения их характеристик ведется активный поиск новых электролитов и электродных материалов. Несмотря на низкую стоимость, незначительное объемное расширение и высокую электропроводность, анодные материалы на основе графита имеют низкую скорость заряда, невысокую емкость и плотность энергии.

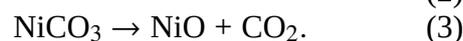
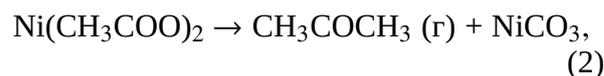
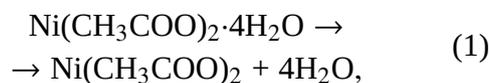
Альтернативными анодными материалами выступают оксиды переходных металлов [1, 2], композитные материалы на основе кремния [3, 4], олова [5] и германия [6, 7]. Одним из препятствий использования вышеперечисленных материалов в составе ЛИИТ является их высокое объемное расширение (до 300% для кремния и до 100% для оксидов переходных металлов) [8], которое может быть скомпенсировано за счет изготовления композиционных смесей с субмикронными и наноразмерными частицами активного анодного материала. В связи с этим актуальным представляется поиск как материалов указанного размера, так и простых и дешевых способов их получения.

В данной работе изучена возможность использования композитного анода на основе NiO с электропроводящей добавкой углерода в литий-ионных источниках тока. Выбор оксида никеля обусловлен тем, что он является химически устойчивым, широко

распространенным в природе и дешевым материалом. При этом для синтеза оксида никеля выбран наиболее простой и дешевый метод термического разложения солей никеля [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение NiO. Синтез порошка NiO осуществляли методом термического разложения в атмосфере воздуха. Исходный $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ подвергали дегидратации и термическому разложению при температуре выше 160°C по реакциям [9, 10]



Полученный образец использовали для изготовления активного анодного материала в ЛИИТ.

Анализ морфологии и состав. Химический и фазовый состав реагентов и продуктов определяли методом рентгенофазового анализа (XRD) с использованием дифрактометра Tongda TDM-20 (Tongda, Китай). Морфологию и элементный состав полученного образца исследовали с помощью электронного микроскопа Tescan Vega 4 (Tescan, Чешская республика) с детектором Xplores 30 EDS (Oxford, Великобритания). Средний размер частиц измеряли с помощью анализатора частиц Bettersizer S3 Plus (Bettersizer, Китай).

Электрохимические исследования. Электрохимические характеристики анода NiO/C были исследованы в полуэлементе с использованием трехэлектродной ячейки [11]. Для этого смесь компонентов (мас.%) 75NiO-15C-10PVdF-NMP наносили на сетку из нержавеющей стали в виде суспензии. Полуэлементы изготавливали в герметичном перчаточном боксе с инертной атмосферой (O_2 , $H_2O < 0.1$ ppm). В качестве рабочего электрода использовали нанесенную на стальную сетку суспензию с NiO, вспомогательным электродом и электродом сравнения служила литиевая фольга. Все электроды были разделены сепараторами и помещены в фторопластовую ячейку. Ячейка была заполнена 1 мл электролита – 1M LiPF₆ в смеси EC/DMC/DEC (1:1:1 по объему). Электрохимические измерения и циклирование проводили с использованием потенциостата Zive-SP5 (WonATech, Республика Корея) и потенциостата-гальваностата P-20X8 (Electrochemical Instruments, Россия).

Для изучения анодного материала была получена серия циклических вольтамперограмм (ЦВА) при скорости сканирования 0.1 мВ/с в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3 В (отн. Li/Li⁺) и выполнено циклирование образца в гальваностатическом режиме. Заряд и разряд проводили до 0.01 и до 3 В (отн. Li/Li⁺) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образца. На рис. 1 приведена микрофотография полученного NiO. Порошок представлял собой частицы кубической формы со средним размером грани 0.5 мкм, которые, согласно распределению частиц по размерам, образовывали более крупные агломераты размером до 2–3 мкм. Содержание элементов в образце составило, мас. %: O – 16.39; Ni – 83.16. По данным XRD анализа, образец являлся однофазным и обладал гранецентрированной кубической кристаллической структурой.

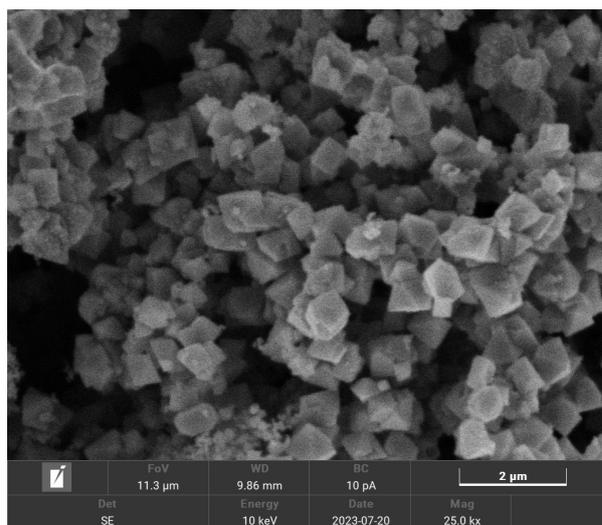
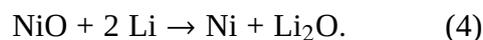


Рис. 1. Микрофотография порошка NiO, полученного методом термического разложения

Fig. 1. The micrograph of NiO powder obtained by the thermal decomposition method

Энергетические характеристики анодного материала NiO/C. На рис. 2, а приведены ЦВА при скорости сканирования 0.1 мВ/с для первых 6 циклирований образца. В процессе первого разряда происходит ряд необратимых реакций, связанных с разложением электролита и образованием слоя SEI, что приводит к большой начальной необратимой емкости и низкой кулоновской эффективности. При первом катодном сканировании наблюдается пик при 0.56 В (отн. Li/Li⁺), предположительно соответствующий восстановлению NiO до Ni [12]:



Образование аморфных пленок Li₂O и SEI может привести к необратимой потере емкости. Анодный пик при потенциале около 2.18 В соответствует обратимому окислению Ni до NiO и разложению Li₂O до лития и кислорода [3, 4]. На последующих циклах наблюдаются сдвиги потенциалов катодных/анодных пиков, связанные с увеличением расхода лития или морфологическими изменениями в образце во время первого литирования [3, 4].

На рис. 2, б показаны первые шесть зарядно-разрядных характеристик образца

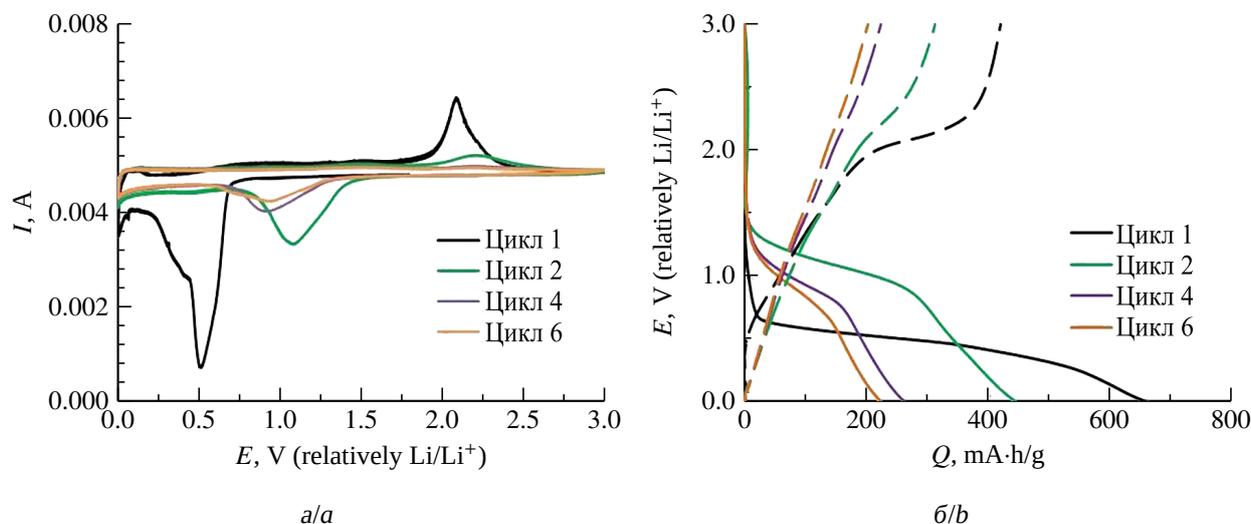


Рис. 2. ЦВА первых шести циклов образца NiO/C при скорости сканирования 0.1 мВ/с (а) и гальваностатические зарядные/разрядные зависимости (б) (цвет онлайн)

Fig. 2. The CV(cyclic voltammogram) of the first six cycles of the NiO/C sample at the scan rate of 0.1 mV/s (a) and galvanostatic charge/discharge dependencies (b) (color online)

NiO/C. На 1-м цикле разрядное плато находится при потенциале 0.56 В, это объясняется восстановлением NiO до Ni, а также образованием Li₂O и слоя SEI. Зарядное плато около 2.18 В представляет собой окисление Ni до NiO, восстановление Li₂O до Li. Таким образом, механизм заряда-разряда согласуется с результатом ЦВА. На 1-м цикле емкость исследуемого образца NiO составила 426 мА·ч/г, а кулоновская эффективность – 64%. При последующих 5 циклированиях наблюдается снижение емкости, указывающее на изменение объема NiO и деградацию анодного материала.

На рис. 3, а приведено изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности образца в ходе дальнейшего циклирования. Как видно из полученных данных, наблюдается рост емкости до 355 мА·ч/г к 40-му циклу при кулоновской эффективности 99–100%. Улучшение характеристик можно объяснить тем, что графит обеспечивает пространство для изменения объема частиц NiO, а также препятствует образованию слоя SEI на субмикронных частицах NiO [13]. Увеличение емкости также может быть обусловлено измельчением частиц

NiO и образованием свежей электрохимически активной поверхности оксида [14].

Характеристики анода при различных скоростях заряда/разряда приведены на рис. 3, б. Начальная разрядная емкость исследуемого образца при скоростях разряда C/5, C/2, C и 2C составила 300, 245, 200 и 155 мА·ч/г соответственно. При последующем снижении плотности тока (скорости разряда) с 2C до C/5 разрядная емкость образца восстанавливается до 312 мА·ч/г. Образец имеет стабильную разрядную емкость при любой плотности тока, что указывает на высокую обратимость реакции конверсии [15].

На рис. 3, в показана разрядная емкость образца и кулоновская эффективность в ходе многократного циклирования при скорости разряда C. Образец демонстрирует стабильность разрядной емкости 200 мА·ч/г при сохранении кулоновской эффективности выше 98% после ста циклов, что указывает на стабильную работу анодного материала даже при высоких скоростях заряда-разряда.

Для более детального изучения кинетики заряда и разряда исследуемого образца

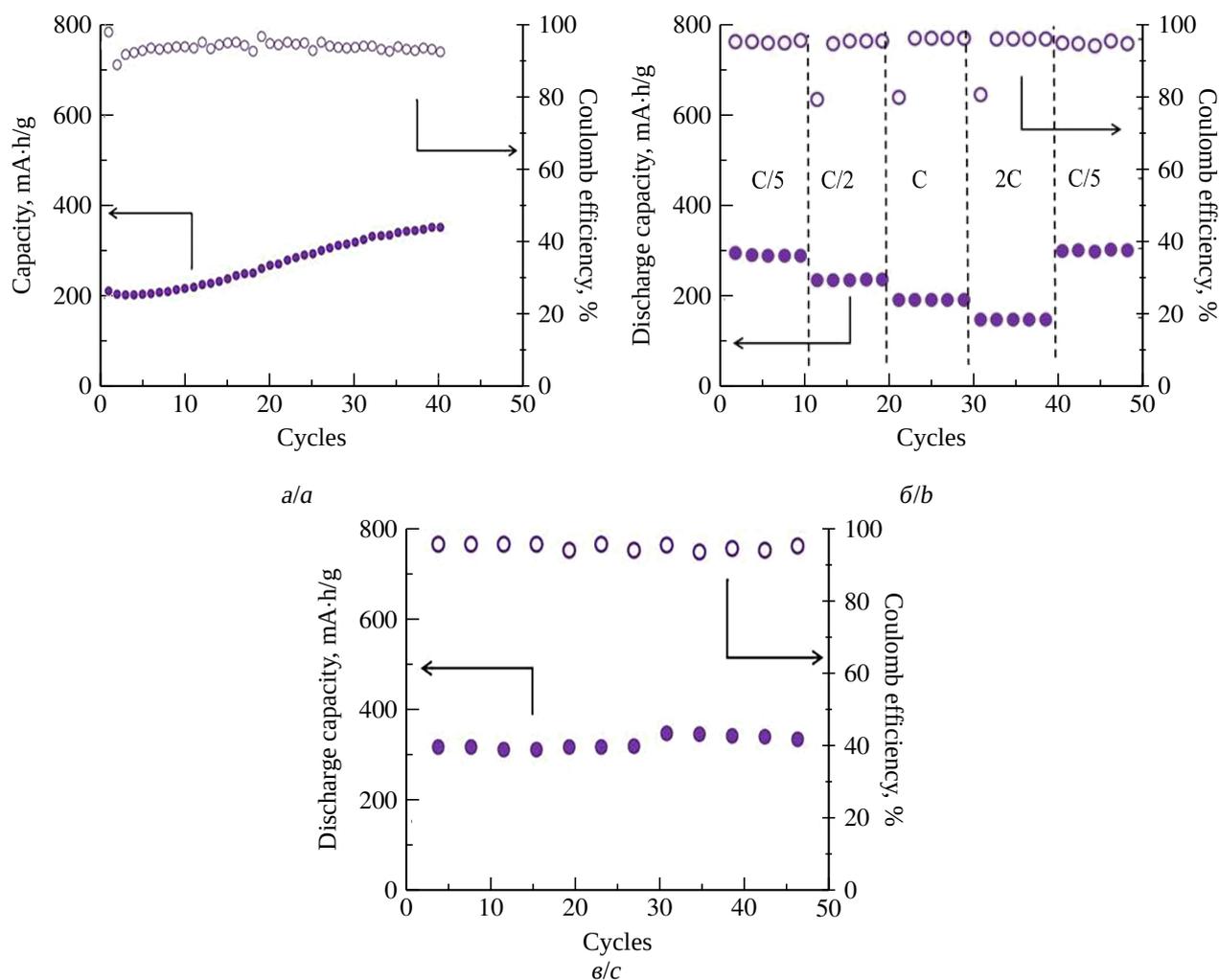


Рис. 3. Характеристики электрода разрядным током $C/10$ при многократном циклировании (а); при циклировании разными разрядными токами (б); при циклировании разрядным током C (в)

Fig. 3. The characteristics of the electrode with discharge current of $C/10$ at multiple cycling (a); at cycling with different discharge currents (b); at cycling with discharge current C (c)

были получены ЦВА при различных скоростях сканирования в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3.0 В (отн. Li/Li^+).

Как видно из рис. 4, а, величина тока пика повышается, а пик становится шире по оси потенциалов с увеличением скорости сканирования. Потенциалы пиков в катодной области смещаются в сторону более отрицательных значений, тогда как потенциалы пиков в анодной области – в область более положительных. Увеличение площади пиков окисления при увеличении скорости сканирования может указывать на возмож-

ность активационного процесса или частичного разложения SEI на поверхности электродных материалов [16]. В катодной области наблюдаются 2 пика: восстановление Ni при $\sim 0.5 - 1.0$ В и восстановление Li при потенциале отрицательнее 0.1 В. Соответственно, в анодной области формируются 2 пика: окисление Li при 0.1–0.5 В, окисление Ni при 1.5–2.5 В.

Для оценки лимитирующих стадий ЦВА были перестроены в координатах Тафеля. Связь между током пика, константой a и скоростью сканирования показана в урав-

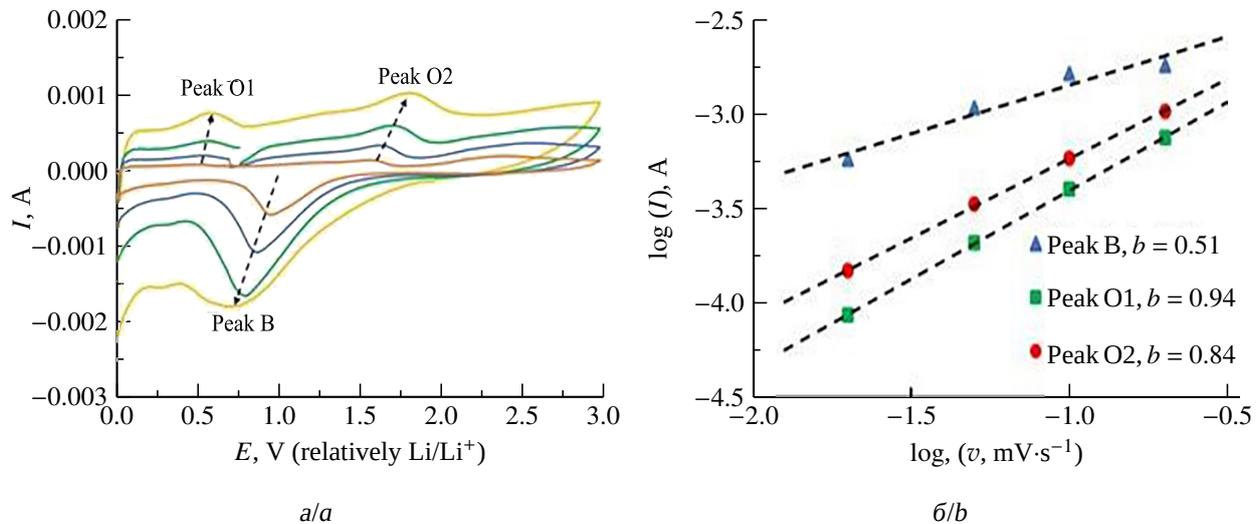


Рис. 4. Циклические вольтамперные зависимости при разных скоростях циклирования (а); зависимость $\log(I)$ - $\log(v)$ для исследуемого образца NiO (б)
 Fig. 4. Cyclic voltammetric dependencies at different cycling rates (a); $\log(I)$ - $\log(v)$ dependence for the NiO sample under study (b)

нениях (5) и (6) [17, 18]:

$$i = av^b, \quad (5)$$

$$\log(i) = b \log(v) + \log(a), \quad (6)$$

где a и b – константы; i – ток пика, А; v – скорость сканирования, мВ/с. В случае $b = 0.5$ исследуемый процесс преимущественно протекает в диффузионном режиме, в случае $b = 1$ процесс является емкостным. Последний особенно привлекателен, благодаря стабильности и более быстрой скорости заряда [20]. Как показано на рис. 4, б, значения b для катодного пика R, анодных пиков O1 и O2 составляют 0.51, 0.94 и 0.84 соответственно. Эти результаты показывают, что для накопления заряда Li^+ на электродах протекает смешанный процесс [17, 18]. Величина пика O2 значительно выше, чем других пиков, что обусловлено значительным внедрением ионов Li^+ в NiO после восстановительного пика R [17, 18].

Оценка долей емкостного и диффузионного вкладов в процесс заряда анодного образца может быть осуществлена путем решения уравнения [19]

$$i = k_1v + k_2v^{0.5}, \quad (7)$$

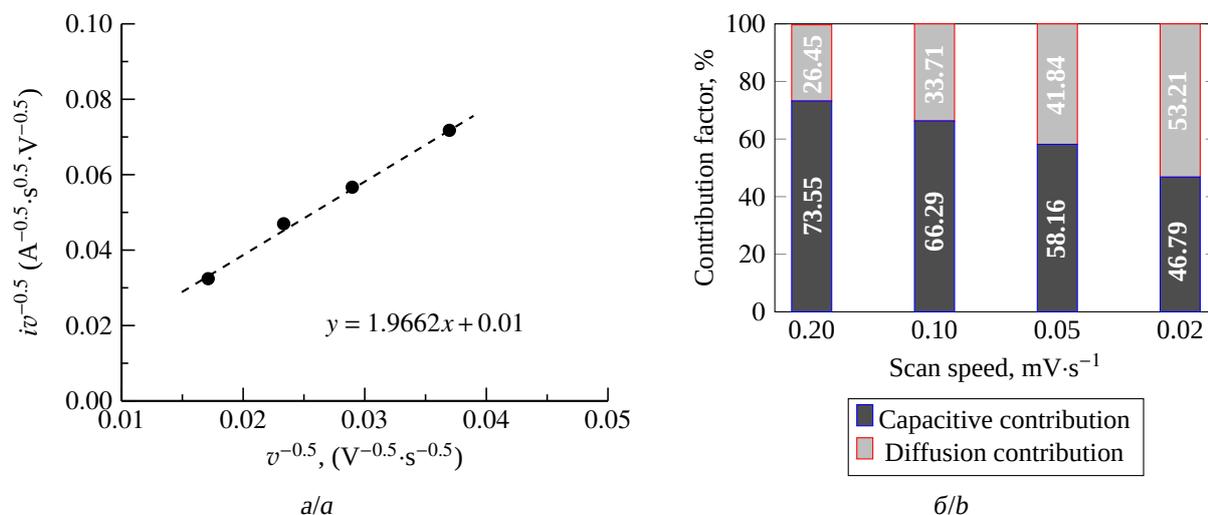
где i – ток при потенциале анодного пика, А; v – скорость сканирования, мВ/с; k_1v и $k_2v^{0.5}$ – доли емкостного и диффузионного вклада в общий ток заряда [18–20].

Уравнение (7) может быть преобразовано к линейному виду:

$$iv^{-0.5} = k_1v^{0.5} + k_2. \quad (8)$$

Далее значения k_1 и k_2 могут быть получены из уравнения линейной регрессии зависимости $iv^{-0.5}$ - $v^{0.5}$ (рис. 5) согласно уравнению (8) [18].

Доли вклада в зависимости от скорости сканирования приведены на рис. 5, б. Емкостной вклад при скоростях сканирования 0.02, 0.05, 0.1 и 0.2 мВ/с составил 46.79, 58.16, 66.29, 73.55%. Согласно полученным данным, у исследуемого образца наблюдается преимущественно емкостной вклад. Это объясняется тем, что в состав анода входит углерод, который может выступать в роли акцептора электронов, тем самым повышая емкость межфазного двойного слоя. Также большое количество кислородсодержащих групп может обеспечить больше мест для поверхностных реакций и эффективно увеличить вклад псевдоемкости.

Рис. 5. График зависимости $iv^{-0.5}-v^{0.5}$ (а); доля вклада от скорости сканирования (б)Fig. 5. The graph of $iv^{-0.5}-v^{0.5}$ dependence (a); fractional of contribution from scanning speed (b)

Приведенные результаты указывают на принципиальную возможность использования субмикронного порошка NiO, полученного методом термического разложения ацетата никеля, для изготовления анодов ЛИИТ с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Дальнейшая работа будет направлена как на оптимизацию параметров синтеза порошка NiO, так и на оптимизацию состава композитного анода NiO/C с целью повышения его емкости и стабильности при циклировании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе путем термического разложения ацетата никеля был синтезирован субмикронный порошок оксида никеля с частицами кубической формы и средним размером около 3 мкм, который был использован для изготовления экспериментального образца анодного полуэлемента литий-ион-

ного источника тока с композитным анодом NiO/C.

Исследовано электрохимическое поведение порошка NiO в составе анодного полуэлемента ЛИИТ. При циклировании током C/10 отмечено постепенное увеличение разрядной емкости до 355 мА·ч/г к 40-му циклу при сохранении кулоновской эффективности циклирования на уровне выше 98%. Показана также стабильность работы материала в ходе многократного циклирования при токах разряда до 1С. Сделано предположение, что такое поведение связано с активацией анодного материала за счет измельчения частиц NiO, при этом вероятное расширение оксида никеля компенсируется частицами графита.

Изучена кинетика процесса заряда и разряда образца анодного материала NiO/C. Показано, что заряд образца протекает в условиях смешанного режима, при этом емкостной вклад является преобладающим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы развития литий-ионных аккумуляторов в мире и России // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 111–120. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>

2. Zhou G., Ding W., Wang T., Liu Ch., Zhang L., Yin J., Fu Yo. Progress of NiO-based anodes for high-performance Li-ion batteries // The Chem. Record. 2022. Vol. 22. Article number e202200111. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200111>

3. Чemezov O. B., Исаков A. B., Анисаров A. П., Брежестовский M. C., Бушкова O. B., Баталов H. H., Зайков Ю. П., Шашкин A. П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава $KCl-KF-K_2SiF_6-SiO_2$ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2013. Т. 13, № 4. С. 201–204.
4. Леонова H. M., Леонова A. M., Баширов O. A., Лебедев A. C., Трофимов A. A., Суздальцев A. B. Аноды на основе C/SiC для литий-ионных источников тока // *Электрохимическая энергетика*. 2023. Т. 23, № 1. С. 41–50. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-41-50>
5. Иванищев A. B. Подходы к созданию электродов на основе интеркаляционных соединений лития // *Электрохимическая энергетика*. 2018. Т. 18, № 2. С. 51–76. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-2-51-76>
6. Кулова T. Л., Скундин A. M. Применение германия в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах (Обзор) // *Электрохимия*. 2021. Т. 57, № 12. С. 709–742. <https://doi.org/10.31857/S0424857021110050>
7. Chockla A. M., Klavetter K. C., Mullins C. B., Korgel B. A. Solution-grown germanium nanowire anodes for lithium-ion batteries // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. Vol. 4. P. 4658–4664. <https://doi.org/10.1021/am3010253>
8. Ates M. N. Understanding the effect of deposition potential on the electrodeposited tin anodes for lithium-ion batteries // *Journal of the Institute of Science and Technology*. 2023. Vol. 13. P. 1804–1813. <https://doi.org/10.21597/jist.1264079>
9. Bani-Fwaz M. Z., El-Zahhar A. A., Abd-Rabboh H. S. M., Hamdy M. S., Shkir M. Synthesis of NiO nanoparticles by thermal routes for adsorptive removal of crystal violet dye from aqueous solutions // *Int. J. Env. Anal. Chem.* 2019. Vol. 101. P. 1126–1144. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1678599>
10. Jesus J. C. De, Gonzales, Quevedo A., Puerta T. Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques // *J. Mol. Cat. A : Chem.* 2005. Vol. 228. P. 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.09.065>
11. Trofimov A. A., Leonova A. M., Leonova N. M., Gevel T. A. Electrodeposition of silicon from molten $KCl-K_2SiF_6$ for lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2022. Vol. 169. Article number 020537. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4d6b>
12. Liu X., Or S. W., Jin Ch., Lv Ya., Feng Ch., Sun Yu. NiO/C nanocapsules with onion-like carbon shell as anode material for lithium ion batteries // *Carbon*. 2013. Vol. 60. P. 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.014>
13. Siddiqui S.-E-T., Rahman Md. A., Kim J.-H., Sharif S. B., Paul S. A Review on recent advancements of Ni-NiO nanocomposite as an anode for high-performance lithium-ion battery // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. Article number 2930. <https://doi.org/10.3390/nano12172930>
14. Jo M. S., Ghosh S., Jeong S. M., Kang Yu. Ch., Cho J. S. Coral-like yolk-shell structured nickel oxide/carbon composite microspheres for high-performance Li-ion storage anodes // *Nano-Micro Lett.* 2019. Vol. 11. Article number 3. 18 p. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0234-0>
15. Jiang Sh., Mao M.-M., Pang M.-J., Yang H., Wang R.-W., Li N., Pan Q.-L., Pang M., Zhao J.- G. Preparation and performance of a graphene-(Ni-NiO)-C hybrid as the anode of a lithium-ion battery // *New Carb. Mater.* 2023. Vol. 38. P. 356–365. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(22\)60647-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(22)60647-4)
16. Du D., Lan R., Xie K., Wang H., Tao Sh. Synthesis of $Li_2Ni_2(MoO_4)_3$ as a high-performance positive electrode for asymmetric supercapacitors // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 13304–13311. <https://doi.org/10.1039/c6ra28580e>
17. Dai H., Zhang R., Zhong M., Guo Sh. Effects of the inherent tubular structure and graphene coating on the lithium ion storage performances of electrospun NiO/Co nanotubes // *J. Phys. Chem.* 2020. Vol. 124. P. 143–151. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09716>
18. Leonova A. M., Bashirov O. A., Leonova N. M., Lebedev A. S., Trofimov A. A., Suzdaltsev A. V. Synthesis of C/SiC mixtures for composite anodes of lithium-ion power sources // *Applied Science*. 2022. Vol. 13, iss. 2. Article number 901. <https://doi.org/10.3390/app13020901>
19. Mohammadi A., Arsalani N., Tabrizi A. G., Moosavifard S. E., Naqshbandi Zh., Ghadimi L. S. Engineering rGO-CNT wrapped Co_3S_4 nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors // *Chem. Eng. Journal*. 2018. Vol. 334. P. 66–80. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.029>
20. Augustyn V., Simon P., Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage // *Energy Env. Sci.* 2013. Vol. 7. P. 1597–1614. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>

REFERENCES

1. Kulova T. L., Skundin A. M. Problems of development of lithium-ion batteries all over the world and in Russia. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 111–120 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>
2. Zhou G., Ding W., Wang T., Liu Ch., Zhang L., Yin J., Fu Yo. Progress of NiO-based anodes for high-performance Li-ion batteries. *The Chem. Record*, 2022, vol. 22, article no. e202200111. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200111>

3. Chemezov O. V., Isakov A. V., Apisarov A. P., Brezhestovskii M. S., Bushkova O. V., Batalov N. N., Zaikov Yu. P., Shashkin A. P. Electrolytic production of silicon nanofibers from a KCl–KF–K₂SiF₆–SiO₂ melt for composite anodes of lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 201–204 (in Russian).
4. Leonova N. M., Leonova A. M., Bashirov O. A., Lebedev A. S., Trofimov A. A., Suzdal'tsev A. V. Anodes based on C/SiC for lithium-ion current sources. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 41–50 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-41-50>
5. Ivanishchev A. V. Approaches to the creation of electrodes based on lithium intercalation compounds. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 51–76 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-2-51-76>
6. Kulova T. L., Skundin A. M. Germanium in lithium-ion and sodium-ion batteries (A review). *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 12, pp. 709–742 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0424857021110050>
7. Chockla A. M., Klavetter K. C., Mullins C. B., Korgel B. A. Solution-grown germanium nanowire anodes for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, vol. 4, pp. 4658–4664. <https://doi.org/10.1021/am3010253>
8. Ates M. N. Understanding the effect of deposition potential on the electrodeposited tin anodes for lithium-ion batteries. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 2023, vol. 13, pp. 1804–1813. <https://doi.org/10.21597/jist.1264079>
9. Bani-Fwaz M. Z., El-Zahhar A. A., Abd-Rabboh H. S. M., Hamdy M. S., Shkir M. Synthesis of NiO nanoparticles by thermal routes for adsorptive removal of crystal violet dye from aqueous solutions. *Int. J. Env. Anal. Chem.*, 2019, vol. 101, pp. 1126–1144. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1678599>
10. Jesus J. C. De, Gonzales, Quevedo A., Puerta T. Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques. *J. Mol. Cat. A : Chem.*, 2005, vol. 228, pp. 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.09.065>
11. Trofimov A. A., Leonova A. M., Leonova N. M., Gevel T. A. Electrodeposition of silicon from molten KCl–K₂SiF₆ for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2022, vol. 169, article no. 020537. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4d6b>
12. Liu X., Or S. W., Jin Ch., Lv Ya., Feng Ch., Sun Yu. NiO/C nanocapsules with onion-like carbon shell as anode material for lithium ion batteries. *Carbon*, 2013, vol. 60, pp. 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.014>
13. Siddiqui S.-E-T., Rahman Md. A., Kim J.-H., Sharif S. B., Paul S. A Review on recent advancements of Ni-NiO nanocomposite as an anode for high-performance lithium-ion battery. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, article no. 2930. <https://doi.org/10.3390/nano12172930>
14. Jo M. S., Ghosh S., Jeong S. M., Kang Yu. Ch., Cho J. S. Coral-like yolk-shell structured nickel oxide/carbon composite microspheres for high-performance Li-ion storage anodes. *Nano-Micro Lett.*, 2019, vol. 11, article no. 3. 18 p. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0234-0>
15. Jiang Sh., Mao M.-M., Pang M.-J., Yang H., Wang R.-W., Li N., Pan Q.-L., Pang M., Zhao J.- G. Preparation and performance of a graphene-(Ni-NiO)-C hybrid as the anode of a lithium-ion battery. *New Carb. Mater.*, 2023, vol. 38, pp. 356–365. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(22\)60647-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(22)60647-4)
16. Du D., Lan R., Xie K., Wang H., Tao Sh. Synthesis of Li₂Ni₂(MoO₄)₃ as a high-performance positive electrode for asymmetric supercapacitors. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, pp. 13304–13311. <https://doi.org/10.1039/c6ra28580e>
17. Dai H., Zhang R., Zhong M., Guo Sh. Effects of the inherent tubular structure and graphene coating on the lithium ion storage performances of electrospun NiO/Co nanotubes. *J. Phys. Chem.*, 2020, vol. 124, pp. 143–151. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09716>
18. Leonova A. M., Bashirov O. A., Leonova N. M., Lebedev A. S., Trofimov A. A., Suzdal'tsev A. V. Synthesis of C/SiC mixtures for composite anodes of lithium-ion power sources. *Applied Science*, 2022, vol. 13, iss. 2, article no. 901. <https://doi.org/10.3390/app13020901>
19. Mohammadi A., Arsalani N., Tabrizi A. G., Moosavifard S. E., Naqshbandi Zh., Ghadimi L. S. Engineering rGO-CNT wrapped Co₃S₄ nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors. *Chem. Eng. Journal*, 2018, vol. 334, pp. 66–80. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.029>
20. Augustyn V., Simon P., Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Env. Sci.*, 2013, vol. 7, pp. 1597–1614. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>

Поступила в редакцию 12.10.2023; одобрена после рецензирования 19.10.2023; принята к публикации 04.09.2023
 The article was submitted 12.10.2023; approved after reviewing 19.10.2023; accepted for publication 04.09.2023

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 197–206

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 197–206

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-197-206>, EDN: YHKSMЕ

Научная статья

УДК 544.6.018.462

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА И ТЕТРАФТОРБОРАТА ЛИТИЯ В СМЕСИ СУЛЬФОЛАНА И СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

Л. Г. Голубятникова[✉], В. Ю. Мишинкин, Д. Р. Гарипов, Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын

*Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра РАН
Россия, 450054, г. Уфа, пр-т Октября, д. 71*

Голубятникова Людмила Григорьевна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики, golubyatnikova_luda@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9900-8587>

Мишинкин Вадим Юрьевич, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики, mishinkin-vadim@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0661-0400>

Гарипов Дмитрий Русланович, лаборант лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики, dimka.garipov00@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-6550-8830>

Кузьмина Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Колосницын Владимир Сергеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимической энергетики, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Аннотация. Изучены температурные зависимости физико-химических свойств (вязкость, плотность, электропроводность) и температуры плавления 1М растворов солей лития (LiClO_4 и LiBF_4) в смеси сульфолана и сернистого ангидрида (~1М). Показано, что введение 1М (5 мас.%) сернистого ангидрида в 1М растворы LiClO_4 и LiBF_4 в сульфолане увеличивает удельную и скорректированную электропроводности, плотности, энергии активации электропроводности и вязкого течения электролитных растворов и уменьшает вязкость и температуры плавления.

Ключевые слова: электролит, сернистый ангидрид, сульфолан, электропроводность, плотность, вязкость, дифференциально сканирующая калориметрия

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН № 121111900148-3.

Для цитирования: Голубятникова Л. Г., Мишинкин В. Ю., Гарипов Д. Р., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С. Физико-химические свойства растворов перхлората и тетрафторбората лития в смеси сульфолана и сернистого ангидрида // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 197–206. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-197-206>, EDN: YHKSMЕ

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

Article

Physical and chemical properties of lithium perchlorate and tetrafluoroborate solutions in the mixture of sulfolane and sulfurous anhydride

L. G. Golubyatnikova[✉], V. Yu. Mishinkin, D. R. Garipov, E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences
71 Oktyabrya Ave., Ufa 450054, Russia*

Ludmila G. Golubyatnikova, golubyatnikova_luda@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9900-8587>

Vadim Yu. Mishinkin, mishinkin-vadim@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0661-0400>

Dmitriy R. Garipov, dimka.garipov00@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-6550-8830>

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

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

Abstract. The temperature dependencies of physical and chemical properties (viscosity, density, electrical conductivity) and the melting temperature of 1M solutions of lithium salts (LiClO_4 and LiBF_4) in the mixture of sulfolane and sulfurous anhydride (~1M) were studied. It was shown that the introduction of 1M (5% wt.) of sulfurous anhydride into 1M solutions of LiClO_4 and LiBF_4 in sulfolane increased the specific and corrected electrical conductivity, densities, activation energy of electrical conductivity and viscous flow of electrolyte solutions; and reduced viscosity and melting temperatures.

Keywords: electrolyte, sulfur dioxide, sulfolane, electrical conductivity, density, viscosity, differential scanning calorimetry

Financial support. The work was carried out within the framework of the State assignment on the topic of research work of the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences No. 121111900148-3.

For citation: Golubyatnikova L. G., Mishinkin V. Yu., Garipov D. R., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S. Physical and chemical properties of lithium perchlorate and tetrafluoroborate solutions in the mixture of sulpholane and sulfurous anhydride. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 197–206 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-197-206>, EDN: YHKSME

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

ВВЕДЕНИЕ

Потребность в энергоемких, мощных аккумуляторах с повышенной безопасностью и широким температурным диапазоном работоспособности обуславливает необходимость разработки электролитных систем с заданными свойствами: высокой электропроводностью, низкими температурами плавления, высокими температурами вспышки, высокой окислительной и восстановительной устойчивостью.

Выбор солей для электролитных систем в первую очередь основывается на физико-химических свойствах солей и их растворов – растворимость соли, степень ее электролитической диссоциации, ионная подвижность, числа переноса и прочее. Не менее важными свойствами являются термическая и электрохимическая стабильности, токсичность и стоимость. В качестве электролитных солей для литийионных аккумуляторов используют соли лития, такие как LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 . Перхлорат лития представляет собой соль сильной кислоты и имеет высокую растворимость, хорошую ионную проводимость в неводных растворителях и высокую анодную стой-

кость. Гексафторфосфат лития, наиболее часто используемая соль в коммерческих источниках тока, обладает высокой окислительной стабильностью и высокой проводимостью в органических карбонатах. Однако существенным недостатком LiPF_6 является термическая и гидролитическая неустойчивость. Тетрафторборат лития нетоксичен и безопасен. Растворы LiBF_4 в апротонных диполярных растворителях обладают невысокой проводимостью, поэтому его применение оправдано при температурах выше 50°C [1].

В качестве растворителей, перспективных для работы с высоковольтными катодами, в настоящее время рассматриваются серосодержащие растворители, такие как сульфолан (СЛ) и его производные, поскольку на их основе возможно создать безопасные растворы электролитов. В частности, сульфолан обладает высокой температурой вспышки 160°C [2], а при взаимодействии сульфолана и металлического лития даже при повышенных температурах легколетучие соединения не образуются [3]. Растворы литиевых солей в сульфоне (в том числе сульфолане) обладают высокой окислитель-

ной стабильностью выше 5 В относительно Li^+/Li [3, 4].

Существенным недостатком растворов литиевых солей в сульфолане являются высокие значения вязкости и температур плавления и относительно низкие значения удельной электропроводности [5]. Понизить вязкость и температуру плавления возможно введением добавок. Одной из таких добавок может быть сернистый ангидрид. Известно, что растворы LiAlCl_4 в SO_2 обладают высокой электропроводностью, достигающей $100 \text{ мОм}^{-1}\text{см}^{-1}$, низкой вязкостью и температурами плавления, не горят [6–10].

Диоксид серы обладает высокой растворимостью в апротонных диполярных растворителях (АДР), которая обусловлена взаимодействием в системах: донор электронов – растворитель и акцептор электронов – диоксид серы. В соответствии с этим с повышением донорного числа растворителя растворимость SO_2 растет [11, 12], а с ростом концентрации соли падает. При этом растворенный SO_2 весьма прочно связан в растворе. Электрическая проводимость, вязкость, плотность растворов зависят от концентрации соли и диоксида серы. Публикации по свойствам таких растворов немногочисленны [13–15]. Достоинством подобного рода электролитных систем (растворов литиевых солей в смесях АДР и сернистого ангидрида) является высокая электропроводность, а также повышенные пожаро- и взрывобезопасность. Известно, что добавка диоксида серы в электролитные растворы улучшает эффективность SEI (solid interface electrolyte, твердый межфазный электролит) отрицательно го электрода [16].

Таким образом, растворы литиевых солей в смесях сернистого ангидрида и сульфолана могут быть перспективными электролитными растворами для литий-ионных и пост литий-ионных аккумуляторов с повышенной безопасностью, широким температурным диапазоном работоспособности.

Целью настоящей работы было исследование влияния введения сернистого ан-

гидрида в 1 М растворы перхлората и тетрафторбората лития в сульфолане на физико-химические свойства: плотность, вязкость, электропроводность и температуры застывания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали перхлорат лития («ч.», ТУ 2621-098-04806898-2003) тетрафторборат лития (98%, Sigma-Aldrich, США), тетраметилсульфон (сульфолан, 99%, Sigma-Aldrich) и сернистый ангидрид (двуокись серы, ГОСТ 2918-79).

Сульфолан ($\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$) осушали вакуумной перегонкой в среде аргона при температуре $86.0\text{--}86.5^\circ\text{C}$ и давлении $0.09\text{--}0.08 \text{ мм рт. ст.}$ Контроль чистоты перегнанного сульфолана и отсутствие в нем влаги контролировали методами инфракрасной (жидкая пленка, стекла KBr) и электронной спектроскопии (кварцевые кюветы толщиной 1 мм при термостатировании 30°C), газо-жидкостной хроматографией (детектор пламенно-ионизационный, капиллярная колонка SolGel-1MS, 12%-ный раствор сульфолана в ацетонитриле) и титрованием по Карлу Фишеру с использованием автоматического титратора TitrolineR7500 KF trace (SI Analytics, Германия). Содержание влаги в сульфолане составило 16.4 ppm. ИК спектры сульфолана записывали на Фурье-спектрофотометре Bruker Tensor 27 (США). ГЖХ записывали на газовом хроматографе Shimadzu (Япония). ЭСП электролитных растворов регистрировали на двухлучевом сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Япония).

Сернистый ангидрид (SO_2 , ГОСТ 2918-79) использовали без предварительной очистки.

Перхлорат лития (LiClO_4) очищали двойной перекристаллизацией из его водного раствора и осушали в сушильном шкафу до постоянной массы, постепенно поднимая температуру от 50 до 125°C . Дообезвоживание соли проводили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 95°C

и давлении 1 bar в присутствии молекулярных сит (тип 4A, Sigma-Aldrich) в течение 10 сут., дважды в сутки дополнительно сушили в условиях динамического вакуума в течение 1 ч.

Тетрафторборат лития (LiBF_4) не подвергали перекристаллизации, а только досушили в вакууме в присутствии молекулярных сит аналогично перхлорату лития.

Содержание воды в солях контролировали кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру 1M растворов солей в сульфолане с известным содержанием воды.

Растворы электролитов готовили объемно-весовым методом. Взвешивание веществ осуществляли на лабораторных аналитических весах AND GR202 (Япония), точность ± 0.01 мг при взвешивании массы до 50 г и ± 0.1 мг при взвешивании массы до 250 г.

Первоначально готовили 1M растворы литиевых солей в сульфолане. Сернистый ангидрит охлаждали сухим льдом и в конденсированном виде приливали в растворы литиевых солей в сульфолане.

Удельную электропроводность электролитных растворов измеряли в кондуктометрических ячейках с платиновыми черненными электродами, откалиброванными по стандартным растворам KCl [17]. Плотность растворов электролитов определяли стандартным пикнометрическим методом в пикнометрах с градуированной шкалой объемом 1 мл. Кинематическую вязкость электролитных растворов измеряли в вискозиметрах типа Убеллоде [17], модернизированных для работы с безводными растворами. Динамическую вязкость η растворов рассчитывали как произведение кинематической вязкости на плотность. Термостатирование ячеек при измерении электропроводности, плотности и вязкости осуществляли в воздушном термостате с точностью до $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Физико-химические свойства исследуемых электролитов измеряли в диапазоне температур $25\text{--}60^\circ\text{C}$.

Температуры плавления растворов литиевых солей измеряли методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH 214 Polyma (Netzsch, Германия). Проводили три сканирования в диапазоне температур $-70\text{--}30^\circ\text{C}$. Первый шаг начинали с охлаждения до -70°C . При температурах -70°C и $+30^\circ\text{C}$ образцы выдерживали в течение 60 мин. Скорость нагрева и охлаждения составляла 1 град./мин. Использовали одноразовые завальцовывающиеся алюминиевые тигли. В измерительной камере калориметра поддерживалась аргоновая атмосфера. Масса навесок была порядка 15 мг. Температуру плавления определяли методом касательных по кривой теплового потока при нагреве образца (рис. 1).

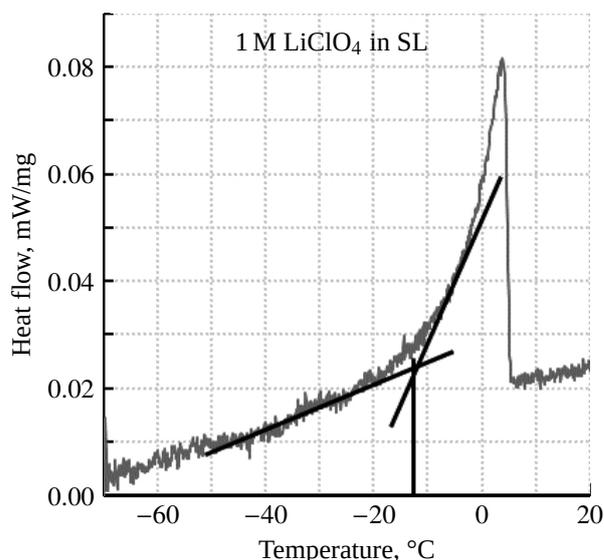


Рис. 1. Термограмма ДСК 1M раствора LiClO_4 в сульфолане

Fig. 1. DSC thermogram of the 1M solution of LiClO_4 in sulfolane

Температуру вспышки растворов литиевых солей измеряли анализатором температуры вспышки в закрытом тигле ПЭ-ТВЗ («Экрос-Юг», Россия), работающим по методу Пенски – Мартенса, с использованием модернизированного тигля [2].

Все работы по приготовлению растворов литиевых солей, заполнению пикнометров, вискозиметров, кондуктометрических ячеек, тиглей для ДСК проводили в перча-

точном боксе в атмосфере осушенного воздуха (содержание влаги в атмосфере 10–20 ppm).

Для оценки точности эксперимента и воспроизводимости результатов измерения электропроводности растворов проводили в двух параллельных ячейках. Погрешность в измерении составляла не более 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Поскольку обычно наибольшая удельная электропроводность наблюдается для 1М растворов литиевых солей [5] и традиционно в электролитных растворах литий-ионных аккумуляторов концентрация соли составляет 1М, в работе было исследовано влияние добавки SO₂ на физико-химические свойства 1М растворов литиевых солей.

На рис. 2 суммированы температурные зависимости плотности, динамической вязкости, удельной и скорректированной электропроводностей 1М растворов LiClO₄ и LiBF₄ в сульфолане в присутствии и отсутствие добавки SO₂.

Введение в 1М растворы литиевых солей сернистого ангидрида приводит к незначительному (на 1–1.4%) увеличению плотности (рис. 2, а и таблица). Вязкость 1М раствора LiClO₄ в сульфолане при введении 1М SO₂ уменьшается на 4%, а 1М раствора LiBF₄ в сульфолане – на 12%. Удель-

ная электропроводность растворов LiClO₄ и LiBF₄ при введении сернистого ангидрида увеличивается в 1.5 и 1.2 раза. Корректированная электропроводность 1М растворов LiClO₄ и LiBF₄ в сульфолане также увеличивается при введении ~1М SO₂ в 1.5 и 1.3 раза соответственно.

С ростом температуры удельная электропроводность растворов увеличивается, а вязкость и скорректированная электропроводность уменьшаются (см. рис. 2). Линейность температурных зависимостей удельной электропроводности и вязкости сульфолановых растворов в координатах уравнения Аррениуса в диапазоне температур 25–60°C позволила рассчитать энергии активации электропроводности, вязкого течения и трансмиссионные коэффициенты. Результаты расчетов суммированы в таблице. Введение сернистого ангидрида в 1М растворы литиевых солей в сульфолане увеличивает энергию активации электропроводности примерно на 10%. Энергия активации вязкого течения раствора перхлората лития в сульфолане увеличивается на 1.8%, а тетрафторбората лития уменьшается на 4.5%. Трансмиссионные коэффициенты увеличиваются при введении сернистого ангидрида в 1М растворы LiClO₄ и LiBF₄ в сульфолане на 10 и 17% соответственно.

На кривых нагрева термограмм ДСК 1М растворов LiClO₄ и LiBF₄ в сульфолане

Физико-химические свойства растворов солей лития в сульфолане и в смеси сернистый ангидрид-сульфолан
Table. Physical and chemical properties of solutions of lithium salts in sulfolane and in the mixture of sulfurous anhydride and sulfolane

Электролит	$\chi \times 10^3$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$\eta \times 10^3$, Па·с	$\chi\eta \times 10^6$, Па·с·Ом ⁻¹ × × см ⁻¹	ρ , г·см ⁻³	E_χ , кДж·моль ⁻¹	E_η , кДж·моль ⁻¹	E_χ/E_η	$t_{\text{плавления}}$, °С
1М LiClO ₄ в 1 SO ₂ СЛ	3.5	24.6	86.1	1.333	19.8	23.4	0.85	-24.7
1М LiClO ₄ в СЛ	2.3	25.6	58.9	1.314	17.6	23.0	0.77	-11.4
1М LiBF ₄ в 1М SO ₂ СЛ	2.1	19.7	48.3	1.318	19.1	23.6	0.81	-22.6
1М LiBF ₄ в СЛ	1.7	22.3	37.9	1.305	17.1	24.7	0.69	-8.8

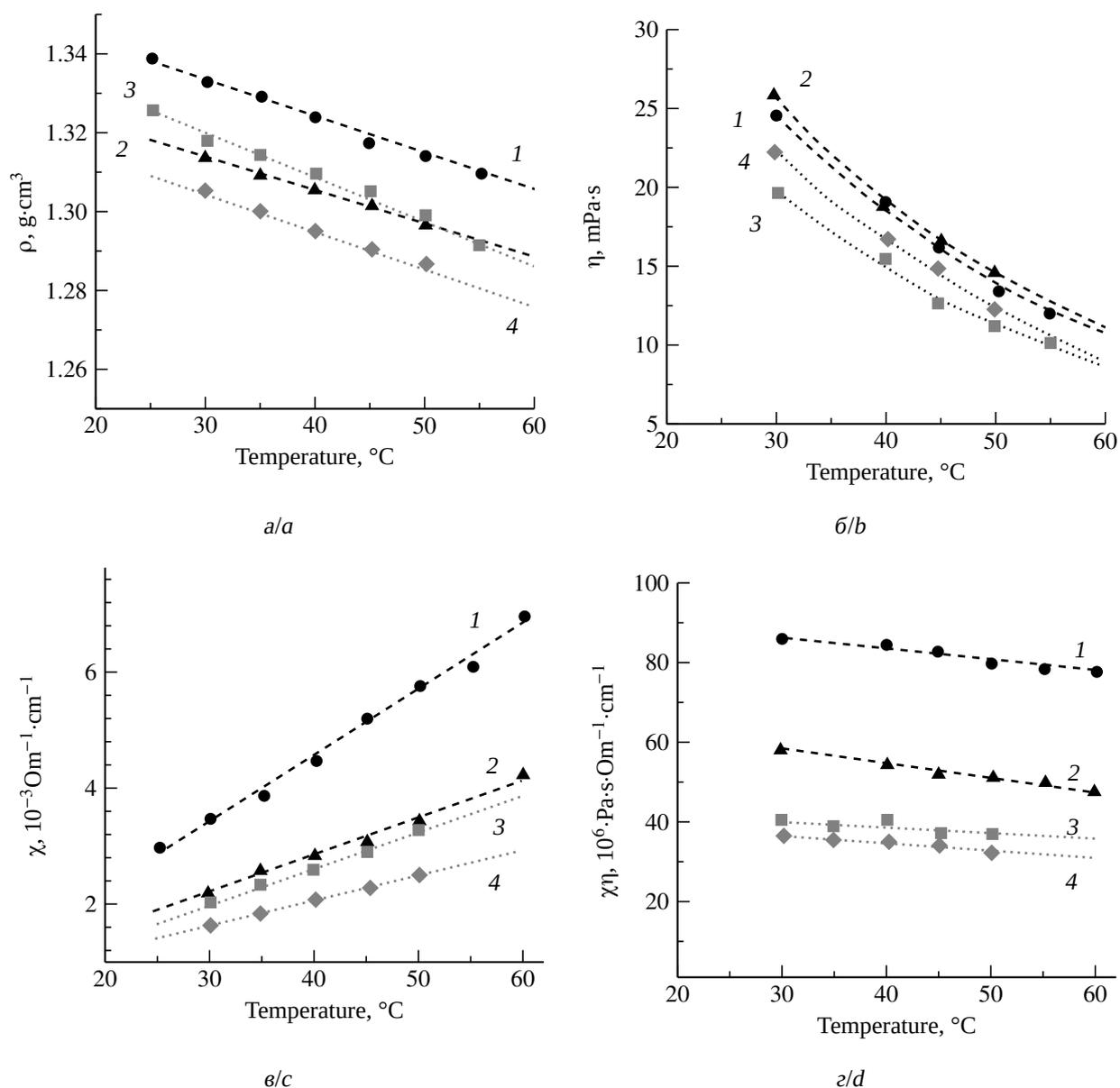


Рис. 2. Температурные зависимости плотности (а), динамической вязкости (б), удельной электропроводности (в), скорректированной электропроводности (г): 1 – 1М LiClO₄ в 1М SO₂ СЛ, 2 – 1М LiClO₄ в СЛ [5], 3 – 1М LiBF₄ в 1М SO₂ СЛ, 4 – 1М LiBF₄ в СЛ [5]

Fig. 2. The temperature dependencies of density (a), dynamic viscosity (b), specific electrical conductivity (c) and corrected electrical conductivity (d): 1 – 1M LiClO₄ in 1M SO₂ SL, 2 – 1M LiClO₄ in SL [5], 3 – 1M LiBF₄ in 1M SO₂ SL, 4 – 1M LiBF₄ in SL [5]

с добавкой и без SO₂ наблюдается один несимметричный уширенный пик (рис. 3), а на кривых охлаждения – один четкий узкий пик. Различие форм и положения пиков на кривых нагрева и охлаждения ДСК указывает на нахождение растворов литиевых солей в метастабильном состоянии. Введе-

ние сернистого ангидрида (~1М) понижает температуры их застывания и плавления на 10–20°C (см. таблицу).

Получены температуры вспышки изучаемых электролитов, которые равны 168, 171, 167, 169°C для 1М LiClO₄ в СЛ, 1М LiClO₄ в 1.1М SO₂ СЛ, 1М LiBF₄ в СЛ,

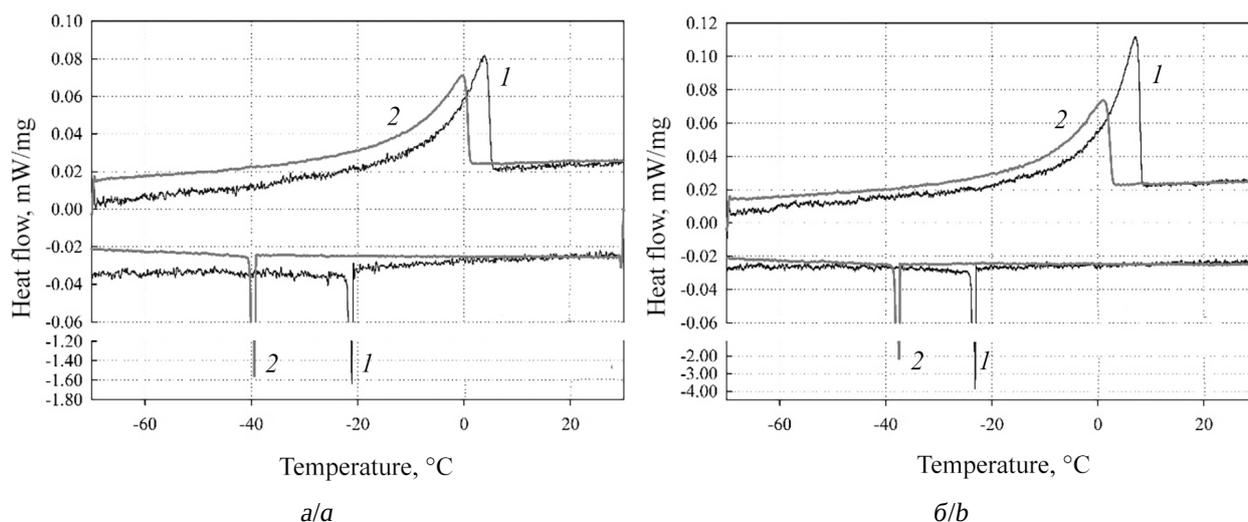


Рис. 3. Термограммы ДСК растворов: а – 1М LiClO₄ в СЛ (кривая 1), 1М LiClO₄ в 1.1М SO₂ СЛ (кривая 2); б – 1М LiBF₄ в СЛ (кривая 1), 1М LiBF₄ в 0.9М SO₂ СЛ (кривая 2)

Fig. 3. DSC thermograms of solutions: а – 1M LiClO₄ into SL curve 1), 1M LiClO₄ in 1M SO₂ SL (curve 2); б – 1M LiBF₄ in SL (curve 1), 1M LiBF₄ in 1M SO₂ SL (curve 2)

1М LiBF₄ в 0.9М SO₂ СЛ соответственно. Добавление сернистого ангидрида к электролитным системам существенно не изменяет температуру вспышки, а различия от значений температуры вспышки растворителя (температура вспышки СЛ 165°C) лежат в пределах экспериментальных погрешностей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Увеличение удельной электропроводности растворов литиевых солей в сульфолане с ростом температуры обусловлено уменьшением вязкости среды (уменьшением сопротивления движению ионов).

Увеличение удельной электропроводности 1М растворов литиевых солей в сульфолане при введении сернистого ангидрида может быть обусловлено уменьшением вязкости растворов, количеством (степень диссоциации) и подвижностью носителей заряда. Увеличение скорректированной электропроводности и незначительное уменьшение вязкости указывает на то, что введение SO₂ в 1М растворы LiClO₄ и LiBF₄ в сульфолане приводит либо к увеличению степени диссо-

циации соли, либо к увеличению подвижности частиц.

Поскольку диэлектрическая проницаемость сернистого ангидрида составляет 15.6 (при 32°F) [18], а сульфолана – 43.3 (при 30°C) [19], введение сернистого ангидрида в сульфолановые растворы должно уменьшить полярность среды и можно ожидать снижения степени диссоциации солей и, как следствие, уменьшения удельной электропроводности, что не наблюдается. Наиболее вероятно, что молекулы сернистого ангидрида могут вытеснять молекулы сульфолана из сольватной оболочки катиона лития. Замещение молекул сульфолана в сольватных оболочках катиона лития молекулами SO₂ приведет к уменьшению размера сольватированного катиона лития и, как следствие, к увеличению его подвижности.

С целью исследования механизма переноса заряда в 1М растворах LiClO₄ и LiBF₄ в сульфолане с добавкой SO₂ (~1М) были рассчитаны трансмиссионные коэффициенты (см. таблицу). В случае осуществления эстафетного механизма переноса заряда отношение $E_{\chi}/E_{\eta} < 1$ [20]. Следует отметить, что это – оценочный характер, так как в него в качестве составной части входит

энтальпия электролитической диссоциации соли, что может приводить к уменьшению отношения энергий активации электропроводности и вязкого течения [20]. Поскольку значение величины E_{χ}/E_{η} для растворов LiClO_4 и LiBF_4 в сульфолане меньше, чем для растворов солей лития в 1М растворе SO_2 в сульфолане (см. таблицу), то можно предположить следующее:

- 1) значения константы электролитической диссоциации перхлората лития и тетрафторбората лития выше в чистом сульфолане, чем в растворе SO_2 в сульфолане;
- 2) во всех изученных растворах одновременно возможно осуществление механизмов ионотропного и ион-миграционного переноса заряда;
- 3) введение сернистого ангидрида в 1М растворы LiClO_4 и LiBF_4 в сульфолане уменьшает долю ионотропного механизма проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние введения сернистого ангидрида в 1М растворы LiClO_4 и LiBF_4 в сульфолане на физико-химические свойства (электропроводность, вязкость, плотность, температуры плавления и вспышки).

Введение сернистого ангидрида в количестве 1М в 1М растворы LiClO_4 и LiBF_4 в сульфолане увеличивает удельную и скорректированную электропроводности, плотности, энергии активации электропроводности и вязкого течения электролитных растворов и уменьшает вязкости и температуры плавления.

Таким образом, введение добавки сернистого ангидрида в растворы литиевых солей в сульфолане может быть использовано для улучшения их свойств и применения в качестве электролитных растворов литиевых и литий-ионных аккумуляторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Study of LiBF_4 as electrolyte salt for Li-ion battery // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149, iss. 5. P. A586–A590.
2. Мишинкин В. Ю., Камалова Г. Б., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С. Модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ для определения пожаробезопасности электролитных систем энергоёмких аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 80–86. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-80-86>
3. Шеина Л. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Галлямов А. Г., Просочкина Т. Р., Колосницын В. С. Термохимическая и электрохимическая стабильность электролитных систем на основе сульфолана // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, вып. 9. С. 1257–1264.
4. Sun X. G., Angell C. A. New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries: Part I. Oligoethercontaining sulfones // Electrochem. Commun. 2005. Vol. 7. P. 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.lelecom.2005.01.010>
5. Колосницын В. С., Шеина Л. В., Мочалов С. Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 5. С. 620–623.
6. Gao T., Wang B., Wang F., Li R., Wang L., Wang D. $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$: A promising inorganic electrolyte for stable Li metal anode at room and low temperature // Ionics. 2019. Vol. 25. P. 4137–4147. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02994-7>
7. Grundish N., Amos C., Goodenough J. B. Communication – Characterization of $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$. Inorganic Liquid Li^+ Electrolyte // J. Electrochem. Soc. 2018. Vol. 165, iss. 9. P. 1694–1696. <https://doi.org/10.1149/2.0291809jes>
8. Cho J.-H., Ha J. H., Oh J., Lee S. B., Kim K.-B., Lee K.-Y. Facile Modification of LiAlCl_4 Electrolytes for Mg-Li Hybrid Batteries by the Conditioning-Free Method // J. Phys. Chem. C. 2020. Vol. 124. P. 25738–25747. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07914>
9. Park C. W., Oh S. M. Performances of $\text{Li/Li}_x\text{CoO}_2$ cells in $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ electrolyte // J. Power Sources. 1997. Vol. 08. P. 338–343. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02518-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02518-4)
10. Пат. 2248071 РФ, МПК H01M 6/14, H01M 10/40. Способ приготовления раствора электролита для Li/SO_2 аккумулятора / Плешаков М. С., Белоненко С. А., Ялюшев Н. И., Кундрюцков Д. Н., Пичугина Н. А., Федотов Д. Б. № 2003111059/09 ; Заявл. 17.04.2003 ; Опубл. 10.03.2005, Бюл. № 7.
11. Кедринский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И. Литиевые источники тока. М. : Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
12. Демахин А. Г., Овсянников В. М., Пономаренко С. М. Электролитные системы литиевых

ХИТ. Саратов : Издательство Саратовского университета, 1993. 220 с.

13. Yair Ein-Eli, Thomas S. R., Koch V., Aurbach D., Markovsky B. Schechter A. Ethylmethylcarbonate, a Promising Solvent for Li-Ion Rechargeable Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, iss. 9. P. 195–197.

14. Чудинов Е. А., Кедринский И. А., Карлова О. В. Особенности электровосстановления диоксида серы на графитовом электроде литий-ионного аккумулятора // *Электрохимическая энергетика*. 2010. Т. 10, № 1. С. 48–53.

15. Zlatilova P., Moshtev R. Conductivity of LiAlCl₄ solutions in nitromethane containing SO₂ // *J. Power Sources*. 1984. Vol. 12. P. 31–37.

16. Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск : ИПК «Платина», 2002. 268 с.

17. Абросимов В. К., Королев В. В., Афанасьев В. Н. Экспериментальные методы химии растворов: денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы. М. : Химия, 1997. 351 с.

18. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М. : Мир, 1972. 534 с.

19. Big Chemical Encyclopedia. URL: https://chempedia.info/info/sulfolane_constant/ (дата обращения: 02.10.2023).

20. Карапетянс Ю. А., Эйчис А. Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М. : Химия, 1989. 256 с.

REFERENCES

1. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Study of LiBF₄ as electrolyte salt for Li-ion battery. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A586–A590.

2. Mishinkin V. Yu., Kamalova G. B., Kuz'mina E. V., Kolosnitsyn V. S. Modernization of the PE-TVZ flash point analyzer to determine the fire safety of electrolyte systems of energy-intensive batteries. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 80–86 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-80-86>

3. Sheina L. V., Kuz'mina E. V., Karaseva E. V., Gallyamov A. G., Prosochkina T. R., Kolosnitsyn V. S. Thermochemical and electrochemical stability of electrolyte systems based on sulfolane. *Zurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2018, vol. 91, no. 9, pp. 1257–1264 (in Russian).

4. Sun X. G., Angell C. A. New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries: Part I. Oligoether-containing sulfones. *Electrochem. Commun.*, 2005, vol. 7, pp. 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.lelecom.2005.01.010>

5. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of solutions of lithium salts in sulfolane. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2008, vol. 44, no. 5, pp. 620–623 (in Russian).

6. Gao T., Wang B., Wang F., Li R., Wang L., Wang D. LiAlCl₄·3SO₂: A promising inorganic electrolyte for stable Li metal anode at room and low temperature. *Ionics*, 2019, vol. 25, pp. 4137–4147. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02994-7>

7. Grundish N., Amos C., Goodenough J. B. Communication – Characterization of LiAlCl₄·xSO₂. Inorganic Liquid Li⁺ Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, no. 9, pp. 1694–1696. <https://doi.org/10.1149/2.0291809jes>

8. Cho J.-H., Ha J. H., Oh J., Lee S. B., Kim K.-B., Lee K.-Y. Facile Modification of LiAlCl₄ Electrolytes for Mg-Li Hybrid Batteries by the

Conditioning-Free Method. *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, pp. 25738–25747. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07914>

9. Park C. W., Oh S. M. Performances of Li/LixCoO₂ cells in LiAlCl₄·3SO₂ electrolyte. *J. Power Sources*, 1997, vol. 8, pp. 338–343. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02518-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02518-4)

10. Pleshakov M. S., Belonenko S. A., Yalyshev N. I., Kundryutskov D. N., Pichugina N. A., Fedotov D. V. *Sposob prigotovleniya rastvora electrolita dlya Li/SO₂ accumulatora* [Method for preparing an electrolyte solution for a Li/SO₂ battery]; Pat. 2248071 RF, MPK H01M 6/14, H01M 10/40, application of March 10, 2003 (in Russian).

11. Kedrinskiy I. A., Dmitrenko V. Ye., Grudyanov I. I. *Litiyevyye istochniki toka* [Lithium current sources]. Moscow, Energoatomizdat, 1992. 240 p. (in Russian).

12. Demakhin A. G., Ovsyannikov V. M., Ponomarenko S. M. *Elektrolitnyye sistemy litiyevykh KHIT* [Electrolyte systems of lithium CITs. Saratov, Saratov State University Publ., 1993. 220 p. (in Russian).

13. Yair Ein-Eli, Thomas S. R., Koch V., Aurbach D., Markovsky B. Schechter A. Ethylmethylcarbonate, a Promising Solvent for Li-Ion Rechargeable Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 9, pp. 195–197.

14. Chyudinov E. A., Kedrinskiy I. A., Karlova O. V. Features of electroreduction of sulfur dioxide on the graphite electrode of a lithium-ion battery. *Electrochemical Energetics*, 2010, vol. 10, no. 1, pp. 48–53 (in Russian).

15. Zlatilova P., Moshtev R. Conductivity of LiAlCl₄ solutions in nitromethane containing SO₂. *J. Power Sources*, 1984, vol. 12, pp. 31–37.

16. Kedrinskiy I. A., Yakovlev V. G. *Li-ionnyye akkumulyatory* [Li-ion batteries]. Krasnoyarsk, IPK “Platina”, 2002. 268 p. (in Russian).

17. Abrosimov V. K., Korolev V. V., Afanas'yev V. N. *Ekspperimental'nyye metody khimii rastvorov: densimetriya, viskozimetriya, konduktometriya i drugie metody* [Experimental methods of solution chemistry: Densimetry, viscometry, conductometry and other methods]. Moscow, Khimiya, 1997. 351 p. (in Russian).

18. Gammet L. *Osnovy fizicheskoi organicheskoi khimii* [Fundamentals of physical organic chemistry].

Moscow, Mir, 1972. 534 p. (in Russian).

19. Big Chemical Encyclopedia. Available at: https://chempedia.info/info/sulfolane_constant/ (accessed October 2, 2023).

20. Karapetyans Yu. A., Eychis A. N. *Fiziko-khimicheskiye svoystva elektrolitnykh rastvorov* [Physicochemical properties of electrolyte non-aqueous solutions]. Moscow, Khimiya, 1989. 256 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 17.10.2023; одобрена после рецензирования 31.10.2023; принята к публикации 04.12.2023
The article was submitted 17.10.2023; approved after reviewing 31.10.2023; accepted for publication 04.12.2023

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 207–216

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 207–216

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-207-216>, EDN: UVGNJG

Научная статья

УДК 541.136

О ВЛИЯНИИ ДОЛИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, ОПРЕДЕЛЯЕМОЙ ПОРИСТОСТЬЮ, НА ЛИНЕЙНОСТЬ ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВОЙНОСЛОЙНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Р. М. Кутлимурагов^{1✉}, А. Р. Кузнецова¹, Д. В. Агафонов¹, Ю. В. Суrowикин²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
Россия, 190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26

²Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН
Россия, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54

Кутлимурагов Русланбек Муратбаевич, магистр кафедры технологии электрохимических производств, guslan.kutlimuratoff@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8565-6547>

Кузнецова Арина Романовна, ассистент кафедры технологии электрохимических производств, arinaspbgti@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-7968-5830>

Агафонов Дмитрий Валентинович, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств, phti@lti-gti.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2669-6136>

Суrowикин Юрий Витальевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, suruv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4627-5416>

Аннотация. Исследованы электрохимические характеристики нанокomпозиционных материалов на основе технического углерода для двойнослойных суперконденсаторов. Показано, что наиболее высокие значения удельных емкостных характеристик были получены для углеродного материала СП4, обладающего наибольшей удельной поверхностью (полная ёмкость 228 Ф/г, обратимая – 162 Ф/г). Полученные в настоящей работе результаты подчеркивают актуальность рассматриваемой проблемы, необходимость продолжения работы для дополнения полученных экспериментальных данных распределения по порам материалов для определения влияния пористости на физико-химические характеристики.

Ключевые слова: суперконденсатор, двойной электрический слой, нанокomпозит, технический углерод

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

Для цитирования: Кутлимурагов Р. М., Кузнецова А. Р., Агафонов Д. В., Суrowикин Ю. В. О влиянии доли поверхности углеродного материала, определяемой пористостью, на линейность зарядно-разрядных характеристик двойнослойных суперконденсаторов // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 207–216. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-207-216>, EDN: UVGNJG

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

Article

On the influence of the carbon material surface fraction determined by porosity on the linearity of the charge-discharge characteristics of DLSC

R. M. Kutlimuratov^{1✉}, A. R. Kuznetsova¹, D. V. Agafonov¹, Yu. V. Surovikin²

¹Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)
26 Moskovski Ave., St. Petersburg 190013, Russia

²Center of New Chemical Technologies, Boreskov Institute of Catalysis,

Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
54 Neftezhavodskaya St., Omsk 644040, Russia

Ruslanbek M. Kutlimuratov, ruslan.kutlimuratoff@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8565-6547>

Arina R. Kuznetsova, arinaspbgti@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-7968-5830>

Dmitry V. Agafonov, phti@lti-gti.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2669-6136>

Yury V. Surovikin, suruv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4627-5416>

Abstract. The electrical and chemical characteristics of nanocomposite materials based on carbon black for double-layer supercapacitors were investigated. It was shown that the highest values of the specific capacitive characteristics were obtained for carbon material SP4 which has the largest specific surface area (total capacity 228 F/g, reversible capacity 162 F/g). The results obtained in the work show the relevance of the problem under consideration and the necessity to continue the research to supplement the obtained experimental data for the pore distribution of materials in order to determine the influence of porosity on the physical and chemical characteristics.

Keywords: supercapacitor, double electric layer, nanocomposite, carbon black

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment of the Institute of Catalysis SB RAS (project AAAA-A21-121011890076-8).

For citation: Kutlimuratov P. M., Kuznetsova A. R., Agafonov D. V., Surovikin Yu. V. On the influence of the carbon material surface fraction determined by porosity on the linearity of the charge-discharge characteristics of DLSC. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 207–216 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-207-216>, EDN: UVGNJG

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

ВВЕДЕНИЕ

Одним из динамично развивающихся направлений в области химических источников тока является разработка и совершенствование электрохимических конденсаторов или суперконденсаторов (СК), основной принцип работы которых построен на заряде/разряде двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз. В качестве основного компонента при изготовлении электродов используют различные углеродные материалы (УМ) [1].

Основным требованием, предъявляемым СК ДЭС, является большая энергоемкость, которая определяется истинной площадью поверхности УМ.

Помимо развитой поверхности, УМ должны обладать высокими показателями удельной электропроводности, смачиваемости, пористости и электрохимической стабильности. Причем средний размер пор не должен превышать размера сольватированных ионов электролита [2].

Благодаря высокой удельной поверхности (более 1500 м²/г) и своей доступности активированный уголь (АУ) является наиболее распространенным электродным материалом промышленных СК ДЭС. В основном АУ изготавливают путем переработки природного сырья (кокосового волокна, рисовой шелухи, жмыха подсолнечника) [3]. Согласно исследованиям СК ДЭС на их основе обладают емкостью около 200 Ф/г [4]. Необходимо отметить, что наиболее распространенные методы синтеза АУ не позволяют контролировать количество и состав поверхностно-активных групп, морфологию и структуру материала, что является немаловажным фактором при изучении электрохимических характеристик СК ДЭС.

Другим известным УМ является графит, хорошо зарекомендовавший себя как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов. Но низкая удельная поверхность и непористая структура ограничивают применение такого типа материалов в СК. В работе [5] для увеличения удельной площади поверхности и развития пористой структуры

использовали различные методы активации, которые позволяют использовать данные материалы в СК ДЭС. Достигнутые при этом емкости составили порядка 300 Ф/г в водных растворах. Однако авторы уточняют, что высокой емкостью обладают только свежеприготовленные образцы.

Технический углерод (ТУ) и наноконпозиты на его основе заслуживают особого внимания среди всех углеродных материалов, нашедших применение в технологии СК ДЭС. Известно, что материалы такого типа обладают емкостью более 80 Ф/г [6]. Привлекательность наноконпозитов на основе ТУ обусловлена уникальным сочетанием химических и физических свойств, а именно: высокой проводимостью, развитой удельной поверхностью, коррозионной стойкостью, термической устойчивостью, контролируемой пористой структурой.

Основным методом синтеза ТУ является высокотемпературный термоокислительный пиролиз жидких углеводородов каменноугольного и нефтяного происхождения или печной процесс [7]. Данный процесс протекает при сверхзвуковых скоростях потока продуктов реакции, при этом время контакта частиц с продуктами реакции составляет доли миллисекунды, а температуры достигают 1400–1600°C [8].

Сам наноконпозит состоит, как правило, из двух компонентов – матрицы и армирующего наполнителя [7]. Синтез гранулированных наноконпозитов – это многостадийный процесс, при котором на каждой следующей ступени задаются новые свойства материала. Благодаря такому подходу на любой из стадий можно получить готовый продукт с заданными параметрами [7]. Основными процессами являются формирование армирующей системы и формирование пироуглеродной матрицы (ПМ). В качестве матрицы выступает пиролитический углерод (ПУ), а частицы ТУ служат армирующим наполнителем. Благодаря осаждению ПУ на пористой поверхности ТУ, эксплуатационные свойства исходного материала существенно изменяются [8]. Данная технология носит название

матричного синтеза гранулированных углерод-углеродных наноконпозиционных материалов.

Помимо выбора армирующего наполнителя и его взаимодействия со связующей ПМ, на параметры пористой структуры углерод-углеродного наноконпозита также влияет последующая обработка материала, например термоокислительная модификация (ТОМ).

ТОМ проводится при температуре 900°C в подвижном слое в среде водяного пара и углеводородов (при термическом разложении) пропан-бутановой фракции нефтепереработки [9].

Целью данной работы являлось изучение электрохимических свойств наноконпозиционных материалов на основе ТУ в качестве электродных материалов СК ДЭС. В исследовании использовался подход, развитый в работе [6], в которой показано, что нелинейность гальваностатических зарядно-разрядных характеристик не обязательно связана с фарадеевскими процессами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись наноконпозиционные материалы на основе ТУ с максимальным размером частиц 100 мкм (табл. 1), а также коммерческий графит марки МСМВ (МТИ, США), имеющий минимальную поверхность 1.537 м²/г (по данным поставщиков). МСМВ не является материалом, применяемым в технологии СК, но его малая поверхность позволит проследить тенденции появления нелинейности в зарядно-разрядных характеристиках.

Таблица 1 / Table 1

Характеристика исследуемых материалов
Characteristic features of the materials under study

Материал	S _{БЭТ} , м ² /г	Состав, %		
		ТУ	ПМ	ТОМ
СП4	1453	100	40	70
СП7	1266	100	80	70
СП11	747	100	40	25

Электроды изготавливались намазочным способом. В качестве подложки использовалась алюминиевая фольга с праймером на основе углеродных нанотрубок TUBALL (OCSiAl, Россия). В состав активной массы входили: нанокпозиционный материал на основе ТУ, полимерное связующее PVDF (Solvay, Бельгия) и электропроводящая сажа в соотношении 80 : 10 : 10. В качестве растворителя использовался N-метилпирролидон. Нанесение намазки на алюминиевую фольгу проводилось с помощью плёночного аппликатора Doctor Blade (ТОВ, Китай). Итоговая толщина электродной массы составила 150 мкм.

Сборка макетов СК ДЭС проводилась на основе серийных корпусов CR2023 в атмосфере сухого воздуха. Электроды помещались на разных полюсах макета и смазывались электролитом – 0.8М раствором тетрафторбората тетраэтиламмония в триметилфосфате. Сепарационным материалом служил полипропилен. Герметизация корпуса осуществлялась путём завальцовки крышки завальцовочным устройством GN-CC20 (GELON, Китай). Собранные макеты контролировались с помощью вольтметра на отсутствие коротких замыканий и перед электрохимическими исследованиями выдерживались не менее суток для равномерного смазывания электролитом сепаратора и активной массы до достижения равновесия.

Для определения циклического ресурса исследуемых материалов использовался метод гальваностатического циклирования. Измерения проводились при помощи специализированного многоканального стенда LAND ST2001A (Landt, Китай). Тестирование осуществлялось в диапазоне напряжений от 0 до 3 В и при увеличении токовой нагрузки: 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 мкА соответственно.

Вольтамперные зависимости были получены на потенциостате-гальваностате Elinx P-20X (Electrochemical Instruments, Россия) в потенциодинамическом режиме. Проводилось по десять последовательных циклов при

скоростях развёртки в 5 и 50 мВ/с для каждого исследуемого материала.

Ёмкость была рассчитана по полученным вольтамперным характеристикам согласно формулам:

$$C = \int_{t_{\text{нач}}}^{t_{\text{кон}}} I dt, \quad (1)$$

где I – ток, возникающий в макете, А; $t_{\text{кон}}$ – время окончания цикла, с; $t_{\text{нач}}$ – время начала цикла, с.

Для перевода ёмкости из Кл, в Ф, использовали выражение:

$$C_{\text{уд}} = \frac{C}{U}, \quad (2)$$

где $C_{\text{уд}}$ – удельная ёмкость, Ф; U – напряжение системы, В.

Общая ёмкость суперконденсатора была рассчитана согласно уравнению

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}. \quad (3)$$

При сборке макета особое внимание уделялось тому, чтобы электроды имели одинаковую массу. В таком случае $C_1 = C_2 = 2C$.

Исходя из этого, ёмкость одного электрода можно найти из формулы

$$C_{\text{эл-да}} = \frac{2 \times C}{m_{\text{ам}}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{ам}}$ – масса электрохимически активного материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены исходные хронотенциограммы (а, б, в), а также зависимости напряжения макетов от безразмерного времени заряда (а', б', в'). Безразмерный временной параметр, отложенный по оси абсцисс, позволяет наглядно оценить изменения формы зарядных кривых. Для всех исследуемых композиционных материалов (а', б', в') при минимальной токовой нагрузке

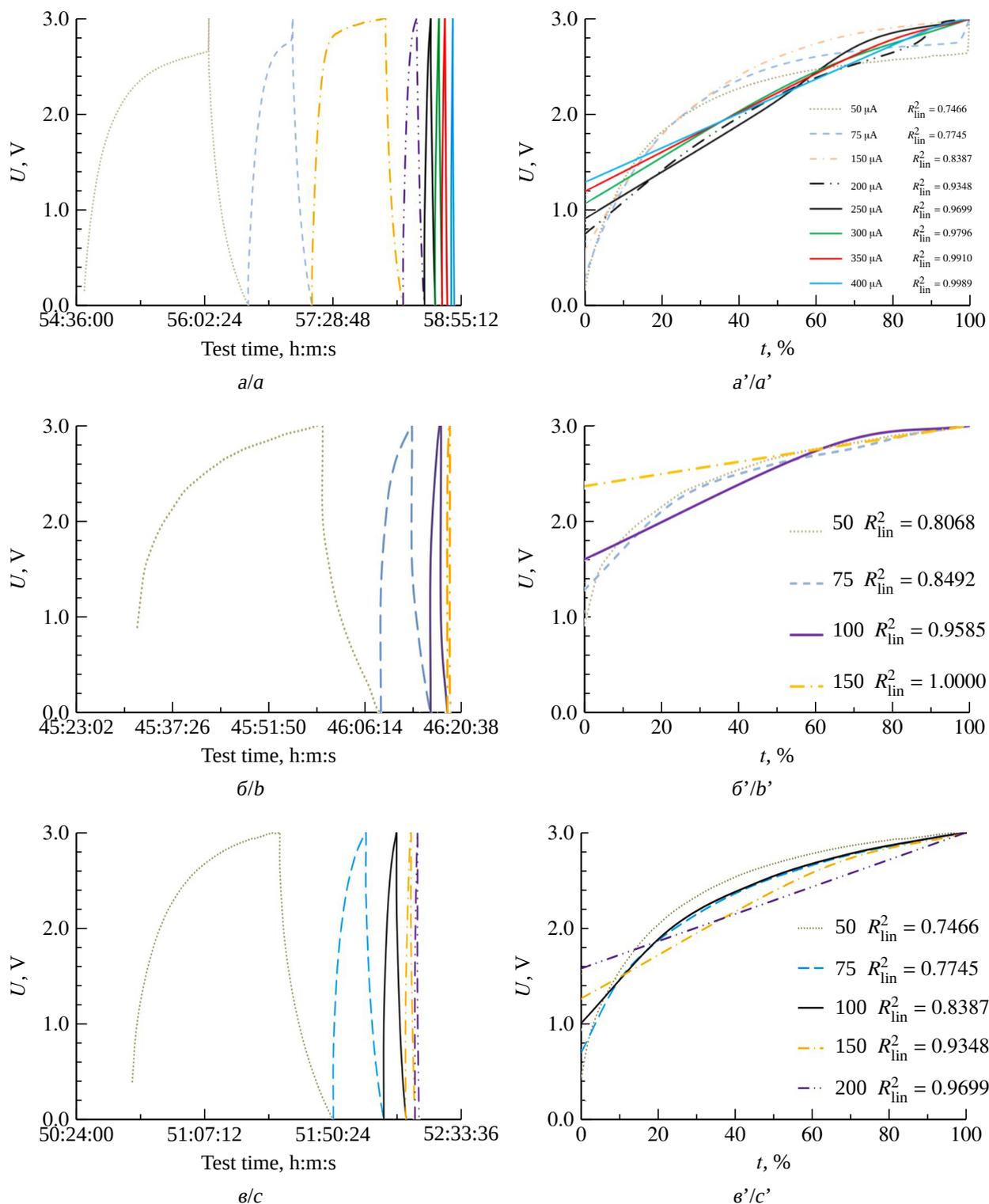


Рис. 1. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые (а, б, в) и зарядные кривые (а', б', в') СК ДЭС на основе СП4 (а, а'), СП7 (б, б'), СП11 (в, в') при различных токах. Каждой зарядной кривой в легенде соответствует свой коэффициент корреляции линейной регрессии (цвет онлайн)

Fig. 1. Galvanostatic charge-discharge curves (a, b, c) and charge curves (a', b', c') of EDLC based on SP4 (a, a'), SP7 (b, b'), SP11 (c, c') at different currents. Each charge curve in the legend corresponds to its linear regression correlation coefficient (color online)

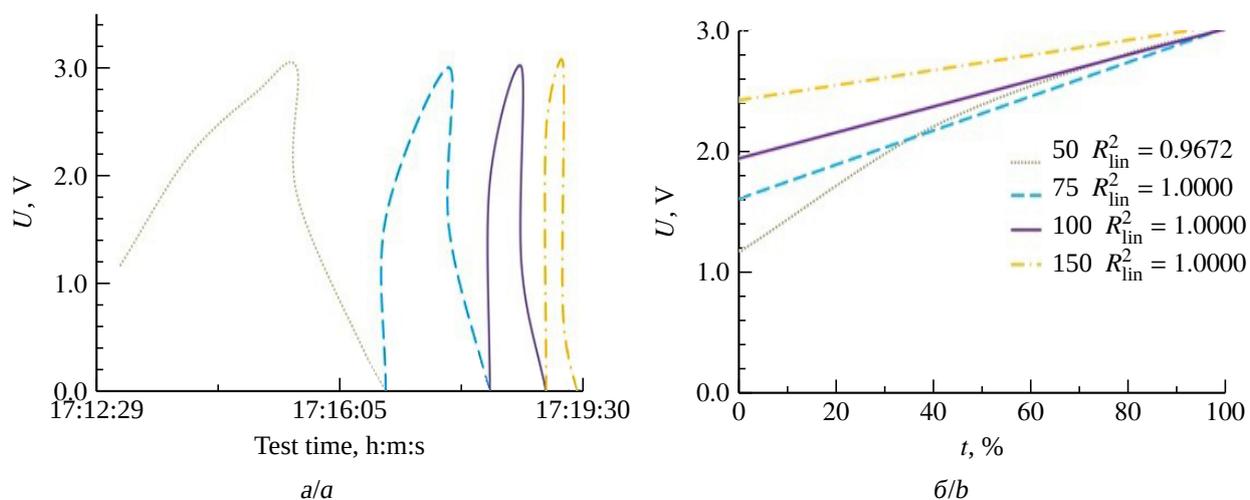


Рис. 2. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые (а) и зарядные кривые (б) МСМВ при различных токах. Каждой зарядной кривой в легенде соответствует свой коэффициент корреляции линейной регрессии (цвет онлайн)

Fig. 2. Galvanostatic charge-discharge curves (a) and charge curves (b) of MSMB at different currents. Each charge curve in the legend corresponds to its different linear regression correlation coefficient (color online)

(50 мкА) характерна гиперболическая зависимость напряжения от времени. С увеличением токовой нагрузки наблюдается существенный рост коэффициента корреляции линейной регрессии, что соответствует приближению формы зарядного полуцикла к харак-

терной зависимости при формировании емкости только за счет образования ДЭС.

Для сопоставления были собраны макеты СК ДЭС с активным материалом, имеющим неразвитую удельную поверхность и низкую пористость – МСМВ (рис. 2, а, б).

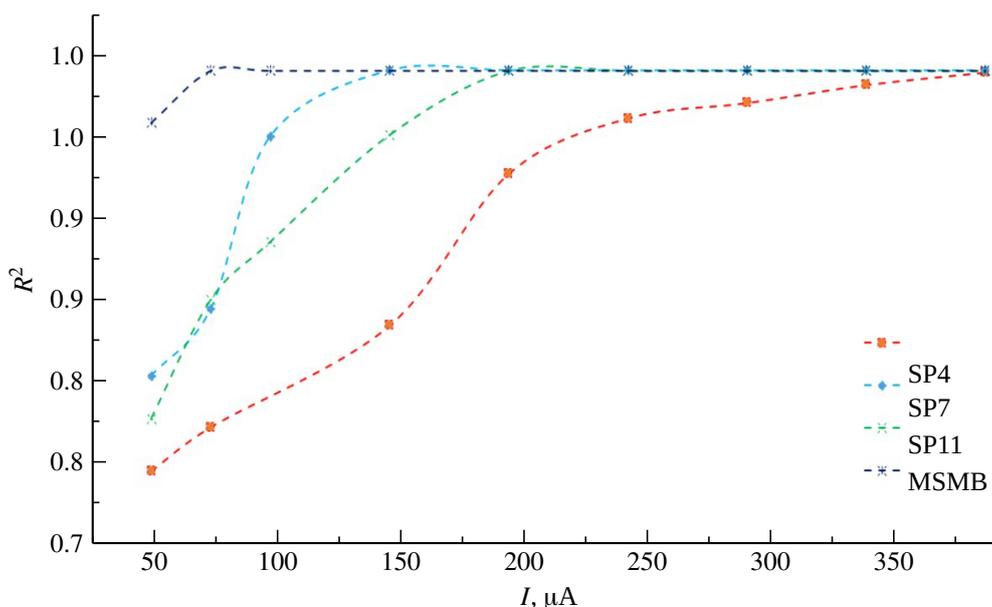


Рис. 3. Зависимость коэффициента корреляции линейной регрессии от тока заряда (цвет онлайн)

Fig. 3. The dependence of the linear regression correlation coefficient on the charge current (color online)

Достижение линейности зарядной характеристики для данного материала наблюдается уже при токе 75 мкА.

По полученным коэффициентам регрессии (R_{lin}^2) для кривых заряда при различных токовых нагрузках были построены зависимости R_{lin}^2 от плотности тока для всех исследованных материалов (рис. 3).

Если сравнить полученные данные (см. рис. 1) с характеристиками материалов (см. табл. 1), заметно, что достижение линейности на меньших токах не связано с уменьшением удельной площади поверхности.

Причина роста коэффициента линейной регрессии с увеличением тока заряда описана в работе [6]. Доказано, что на ход гальваностатических зарядных полуциклов существенно влияет пористость материала. При использовании малых токов ДЭС формируется на максимально доступной площади поверхности углеродного материала. Однако диффузионные ограничения, вызванные наличием пор и неоднородностью поверхности электрода, затрудняют достижение конечного потенциала. В материале МСМВ доля поверхности, определяемой порами широкого спектра, пренебрежимо мала. Как видно на рис. 3, коэффициент корреляции линейной регрессии, равный единице, здесь наблюдает-

ся при минимальных значениях зарядного тока и остаётся постоянным во всём диапазоне токовой нагрузки.

Следует отметить, что увеличение содержания пироуглеродной матрицы в составе материала приводит к достижению линейности при меньших токовых нагрузках. Для более детального изучения электрохимического поведения исследуемых материалов, а также определения их емкостных характеристик были получены циклические вольтамперограммы (ЦВА). При увеличении токовой нагрузки форма ЦВА (рис. 4) стремится к прямоугольной, характерной для СК ДЭС в соответствии с существующими на сегодня представлениями [1].

Рассчитанные значения удельных емкостей исследуемых наноконкомпозитов приведены в табл. 2. Согласно полученным результатам наиболее высокой удельной емкостью обладает материал СП4, наименьшей – МСМВ. Сравнив площади поверхности исследуемых материалов (см. табл. 1) и их емкостные характеристики, мы не наблюдаем монотонно меняющихся зависимостей ёмкости от удельной площади, поскольку подобрать углеродные материалы с равно меняющейся пористостью практически очень трудно. Вклад макропор, мезопор и микропор в поверх-

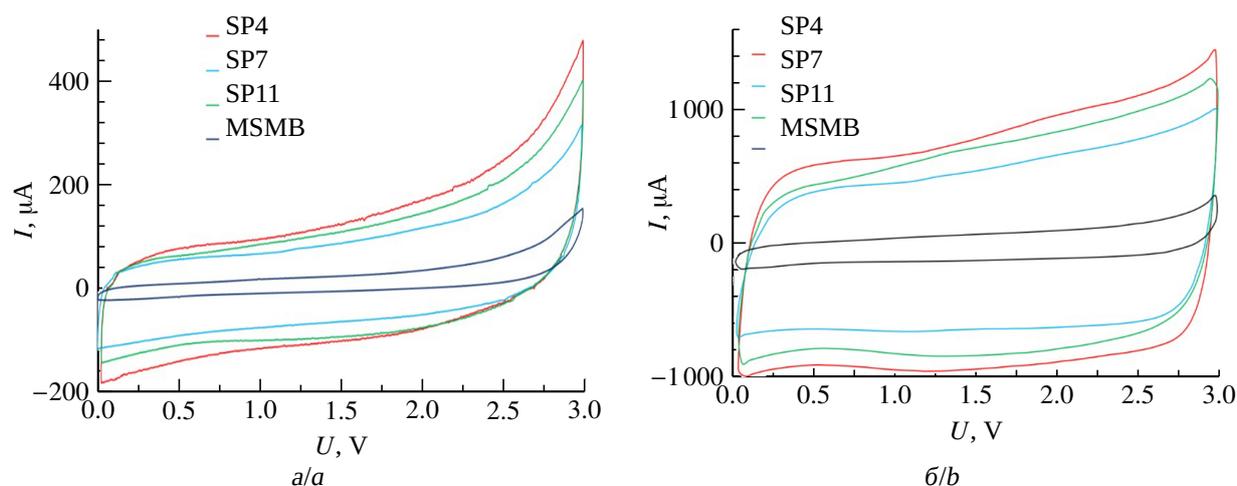


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы макетов СК ДЭС при различных скоростях развертки, мВ/с: а – 5, б – 50 (цвет онлайн)

Fig. 4. Cyclic voltammograms of EDLC layouts at different sweep rates, mV/s: a – 5, b – 50 (color online)

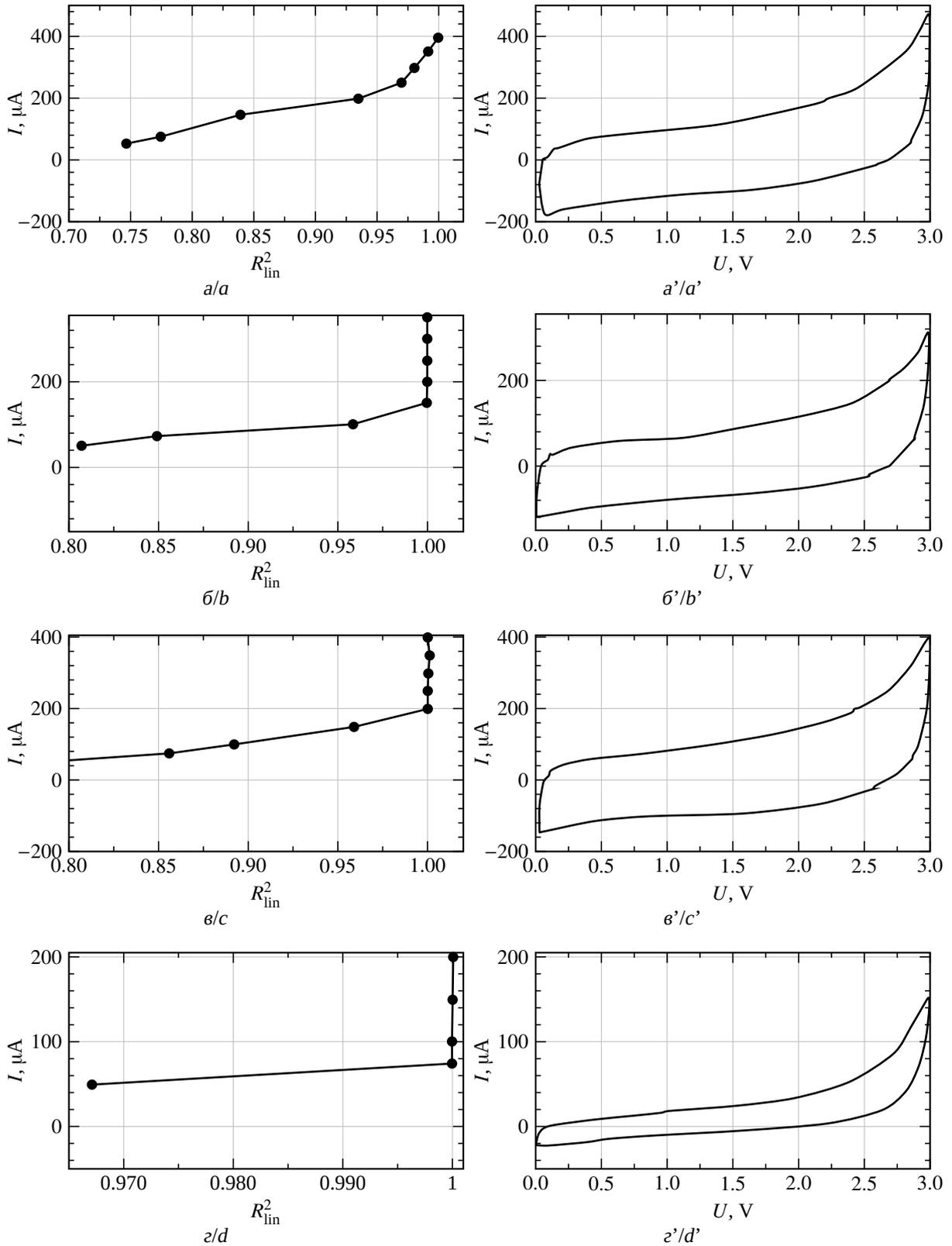


Рис. 5. Зависимости коэффициентов корреляции от тока заряда (a , б , в , з) и циклические вольтамперограммы при 5 мВ/с (a' , $\text{б}'$, $\text{в}'$, $\text{з}'$) СК ДЭС на основе СП4 (a , a'), СП7 (б , $\text{б}'$), СП11 (в , $\text{в}'$), MSMB (з , $\text{з}'$)

Fig. 5. Dependencies of the correlation coefficients on the charge current (a , b , c , d) and cyclic voltammograms at 5 mV/s (a' , b' , c' , d') of EDLC based on SP4 (a , a'), SP7 (b , b'), SP11 (c , c'), MSMB (d , d')

ность, определяемую методом БЭТ, различен, а именно спектр распределения пористости будет определять динамику заряда СК ДЭС.

Таблица 2 / Table 2

Удельные емкостные характеристики исследуемых углеродных материалов при различных скоростях развертки, погрешность 5%

Specific capacitance characteristics of the studied carbon materials (F/g) at different sweep rates, error 5%

Скорость развертки, мВ/с		Удельная емкость, Ф/г			
		СП4	СП 7	СП 11	МСМВ
5	Полная	228	55	148	4
	Обратимая	162	42	93	2
50	Полная	139	35	84	1.77
	Обратимая	122	35	75	1.15

При анализе влияния состава УМ на зарядные характеристики становится понятно, что увеличение ТОМ при одинаковом содержании ПМ ведёт к увеличению ёмкости. Кроме того, с увеличением доли ПМ емкости существенно снижаются.

Соотнесение циклических вольтамперограмм каждого материала и зависимости коэффициентов корреляции от тока заряда (рис. 5) наглядно показывает, что линейный рост тока на циклических вольтамперных зависимостях наблюдается при тех же токовых нагрузках, что и существенный рост коэффициента корреляции линейной регрессии при гальваностатическом циклировании. Так, у материала СП4 R_{lin}^2 сильно увеличивается при токовой нагрузке 400 мкА, у СП11 – при 200 мкА, у СП7 – при 150 мкА, у МСМВ – при 75 мкА.

Заметно, что увеличение значений тока, при которых практически достигается линейность зарядных полуциклов, происходит у тех материалов, которые обладают большей емкостью.

Таким образом, подъем тока на циклических вольтамперограммах также может быть связан с неравномерностью распределения ДЭС по поверхности. Эта неравномерность возникает из-за сложной высокоразвитой поверхности углеродных материалов, практически полностью определяемой пористостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены гальваностатические и хроновольтамперометрические исследования нанокомпозитов на основе ТУ: СП4, СП7, СП11.

Рассчитаны их емкостные характеристики. Наибольшую полную удельную емкость показал материал СП4, имеющий в своем составе самое большое количество термоокислительной модификации и низкое содержание пироуглеродной матрицы, а также обладающий самой высокой удельной поверхностью. Полная емкость данного материала составила 228, обратимая – 162 Ф/г.

Проведенные исследования позволяют сделать важный для практики вывод: суперконденсаторы двойного электрического слоя, рассчитанные на работу в импульсном режиме, не смогут использовать в разряде часть поверхности, определяемую микропорами. Для таких применений целесообразно искать материалы, содержащие преимущественно макро- и мезопоры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. New York : Springer, 1999. 698 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>
2. Мальцев А. А. Поверхностно модифицированные, мезопористые и наноструктурированные углеродные материалы для электрохимических накопителей энергии : дис. ... канд. хим. наук / Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН. М., 2019. 134 с.

3. Xiao Li, Wei Xing, Shuping Zhuo, Jin Zhou, Feng Li, Shi-Zhang Qiao, Gao-Qing Lu. Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell // Bioresource Technology. 2011. Vol. 102. P. 1118–1123. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.110>
4. Yang K., Fan Q., Song C., Sun Y., Jiang W., Fu P. Enhanced functional properties of porous carbon materials as high-performance electrode materials for supercapacitors // Green Energy and Resources.

2023. Vol. 1. P. 3–4. <https://doi.org/10.1016/j.gerr.2023.100030>

5. Youliang Cheng, Qingling Zhang, Changqing Fang, Jing Chen, Shaohua Guo, Xinchuan Che. Controllable morphologies and electrochemical properties of graphitizing MCMB-based hybrids with nanostructure via a simple chemical vapor deposition method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 724. P. 443–449. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.324>

6. Esarev I., Agafonov D., Surovikin Y., Nesov S., Lavrenov A. On the causes of non-linearity of galvanostatic charge curves of electrical double layer capacitors // *Electrochimica Acta*. 2021. Vol. 390. Article number 138896. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138896>

7. Технологическое горение: коллективная монография / под редакцией С. М. Алдошина, М. И. Алымова. М. : ИПХФ РАН, 2018. 611 с.

8. Krause A., Kossyrev P., Oljaca M., Passerini S., Winter M., Balducci A. Electrochemical double layer capacitor and lithium-ion capacitor based on carbon black // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 8836–8842.

9. Шайтанов А. Г., Суровикин Ю. В., Сырьева А. В., Арбузов А. Б. Исследование изменений структуры частиц технического углерода после термогазохимической модификации методом колебательной спектроскопии // *Динамика систем, механизмов и машин*. 2018. Т. 6, № 2. С. 236–243. <https://doi.org/10.25206/2310-9793-2018-6-2-236-243>

REFERENCES

1. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York, Springer, 1999. 698 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>

2. Maltsev A. A. *Surface modified, mesoporous and nanostructured carbon materials for electrochemical energy storage devices*. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Moscow, 2019. 134 p. (in Russian).

3. Xiao Li, Wei Xing, Shuping Zhuo, Jin Zhou, Feng Li, Shi-Zhang Qiao, Gao-Qing Lu. Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell. *Biore-source Technology*, 2011, vol. 102, pp. 1118–1123. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.110>

4. Yang K., Fan Q., Song C., Sun Y., Jiang W., Fu P. Enhanced functional properties of porous carbon materials as high-performance electrode materials for supercapacitors. *Green Energy and Resources*, 2023, vol. 1, pp. 3–4. <https://doi.org/10.1016/j.gerr.2023.100030>

5. Youliang Cheng, Qingling Zhang, Changqing Fang, Jing Chen, Shaohua Guo, Xinchuan Che. Controllable morphologies and electrochemical properties of graphitizing MCMB-based hybrids with nanostructure via a simple chemical vapor deposition method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017,

vol. 724, pp. 443–449. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.324>

6. Esarev I., Agafonov D., Surovikin Y., Nesov S., Lavrenov A. On the causes of non-linearity of galvanostatic charge curves of electrical double layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 2021, vol. 390, article no. 138896. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138896>

7. *Tekhnologicheskoe gorenije: kollektivnaya monografiya. Pod redaktsiei S. M. Aldoshina, M. I. Alymova* [Aldoshin S. M., Alymova M. I., eds. Technological combustion: collective monograph]. Moscow, ICP RAS, 2018. 611 p. (in Russian).

8. Krause A., Kossyrev P., Oljaca M., Passerini S., Winter M., Balducci A. Electrochemical double layer capacitor and lithium-ion capacitor based on carbon black. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 8836–8842.

9. Shaytanov A. G., Surovikin Yu. V., Syryeva A. V., Arbuzov A. B. Study of changes in the structure of carbon black particles after thermogas-chemical modification using vibrational spectroscopy. *Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines*, 2018, vol. 6, no. 2, pp. 236–243 (in Russian). <https://doi.org/10.25206/2310-9793-2018-6-2-236-243>

Поступила в редакцию 07.11.2023; одобрена после рецензирования 21.11.2023; принята к публикации 04.12.2023
The article was submitted 07.11.2023; approved after reviewing 21.11.2023; accepted for publication 04.12.2023

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

Учредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет “МЭИ”»
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г. Повторно перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций в связи с изменением состава учредителей — свидетельство серия ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

Подписной индекс издания 20844. Подписку на печатные издания можно оформить в Интернет-каталоге ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе (energetica.sgu.ru)

Подписано в печать 18.12.2023. Подписано в свет 25.12.2023. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 6.0 (6.75). Тираж 100. Заказ 137-Т.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 3 0 0 4