

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

2025

ТОМ 25 № 3

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 25 № 3 2025

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

ISSN 1608-4039

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)
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)

**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

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 25 No. 3 2025

Founded in 2001
4 issues per year

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. Volfkovich* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (Russia)
Dr., Associate Professor *Ambesh Dixit* (India)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovol'skii* (Russia)
Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Aleksandr V. Ivanishchev* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)
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)
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)

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 (категория K2, специальности: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал включен в Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Международную базу данных DOAJ

СОДЕРЖАНИЕ

*Пилюгина Ю. А., Кузьмина Е. В.,
Колосницын В. С.*

Гидролитическая и окислительная устойчивость прекурсоров для синтеза твердых сульфидных электролитов

115

*Чудинов Е. А., Грошкова Ю. А.,
Ермаков Д. С., Огарев А. С.*

Исследование влияния электролита на свойства литий-железо-фосфатных аккумуляторов с модифицированными углеродом электродами

124

*Леонова А. М., Леонова Н. М.,
Лаптев М. В., Суздальцев А. В.*

Литирование электроосажденных пленок кремния

136

*Виноградов К. Ю., Давыдов В. М.,
Токранова Е. О., Шафигулин Р. В.,
Востриков С. В., Буланова А. В.*

Катализаторы электровосстановления кислорода в щелочной среде на основе углеродных нанотрубок, модифицированных мочевиной, фталоцианинами железа, кобальта и палладием

148

ХРОНИКА

VII Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» 161

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

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

Она содержит общую информацию о журнале: правила приема и оформления рукописей статей, порядок рецензирования, условия подписки, а также полные версии номеров журнала с 2012 г., аннотации статей и ключевые слова на русском и английском языках

CONTENTS

*Pilyugina Yu. A., Kuzmina E. V.,
Kolosnitsyn V. S.*

Hydrolytic and oxidative stability of precursors for the synthesis of sulfide solid electrolytes

115

*Chudinov E. A., Groshkova Yu. A.,
Ermakov D. S., Ogarev A. S.*

Study of the influence of electrolyte on the properties of lithium iron phosphate batteries with carbon-modified electrodes

124

*Leonova A. M., Leonova N. M.,
Laptev M. V., Suzdaltsev A. V.*

Lithiation of electrodeposited silicon films

136

*Vinogradov K. Yu., Davydov V. M.,
Tokranova E. O., Shafigulin R. V.,
Vostrikov S. V., Bulanova A. V.*

Catalysts for oxygen electroreduction in alkaline medium based on carbon nanotubes modified with urea and phthalocyanines of iron, cobalt and palladium

148

CHRONICLE

The 7th International scientific and practical conference "Theory and Practice of Modern Electrochemical Industries"

161

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. 2025. Т. 25, № 3. С. 115–123

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 115–123

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-115-123>, EDN: JOYRHY

Научная статья

УДК 549.3

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ СУЛЬФИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ю. А. Пилюгина[✉], Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын

Уфимский федеральный исследовательский центр РАН
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69

Пилюгина Юлия Алексеевна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики Уфимского Института химии, pilugina97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8881-2545>
Кузьмина Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики Уфимского Института химии, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>
Колосницын Владимир Сергеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимической энергетики Уфимского Института химии, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Аннотация. Гравиметрическим методом исследована окислительная и гидролитическая стабильность прекурсоров для синтеза твердых сульфидных электролитов – Li_2S и P_2S_5 – в воздухе с различным содержанием воды, а также сухого аргона. Установлено, что содержание воды в воздухе существенно влияет на стабильность материалов. Li_2S и P_2S_5 нестабильны даже в воздухе с содержанием воды 5 ppm. Более того, было установлено, что окислительно-гидролитическая стабильность Li_2S зависит от наличия примесей.

Ключевые слова: твердые сульфидные электролиты, окислительная стабильность, гидролитическая стабильность, стабильность на воздухе

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН № 124032600061-3 «Углеродные материалы и углерод-полимерные композиты как активные компоненты положительных и отрицательных электродов перспективных накопителей энергии. Синтез, строение, свойства».

Для цитирования: Пилюгина Ю. А., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С. Гидролитическая и окислительная устойчивость прекурсоров для синтеза твердых сульфидных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 115–123. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-115-123>, EDN: JOYRHY

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

Article

Hydrolytic and oxidative stability of precursors for the synthesis of sulfide solid electrolytes

Yu. A. Pilyugina[✉], E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn

Ufa Institute of Chemistry UFRS RAS
69 build St. Prospect Oktyabrya, Ufa 450054, Russia

Yulia A. Pilyugina, pilugina97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8881-2545>

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 oxidative and hydrolytic stability of the precursors Li_2S and P_2S_5 for the synthesis of sulfide solid electrolytes was studied using gravimetric analysis. The study was conducted in air with different water content and dry argon. It was established that the water content in air significantly affects the stability of materials. Li_2S and P_2S_5 are unstable even in air with the water content of 5 ppm. Moreover, it was found that the oxidative-hydrolytic stability of Li_2S depends on the presence of impurities.

Keywords: sulfide solid electrolyte, oxidative stability, hydrolytic stability, air stability

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the State assignment on the topic of Scientific Research Work of the Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences No. 124032600061-3 “Carbon materials and carbon-polymer composites as active components of positive and negative electrodes of promising energy storage devices. Synthesis, structure, properties”.

For citation: Pilyugina Yu. A., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S. Hydrolytic and oxidative stability of precursors for the synthesis of sulfide solid electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 115–123 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-115-123>, EDN: JOYPHY

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

ВВЕДЕНИЕ

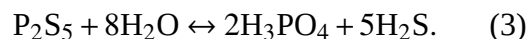
В настоящее время большое внимание уделяется разработке твердотельных литий-серных аккумуляторов, поскольку электрохимическая система Li-S обладает высокой удельной энергией (2600 Вт·ч/кг), а твердотельные аккумуляторы – высокой пожаро- и взрывобезопасностью [1, 2].

Наиболее перспективными для использования в твердотельных литий-серных аккумуляторах являются твердые сульфидные электролиты, обладающие высокой электропроводностью при комнатной температуре и сродством к сере [3]. Однако твердые сульфидные электролиты и их прекурсоры обладают высокой гидролитической активностью [4].

Пентасульфид фосфора (P_2S_5) и сульфид лития (Li_2S) – это ключевые реагенты для синтеза твердых сульфидных электролитов. Исследования стабильности сульфида лития в атмосфере влажного воздуха показали, что его гидролиз протекает в две стадии с образованием гидроксида лития, гидросульфида лития и сероводорода [5, 6]:



Пентасульфид фосфора, другой ключевой реагент в синтезе сульфидных электролитов, также обладает высокой чувствительностью к влаге. Во влажных условиях он гидролизуется с образованием фосфорной кислоты и сероводорода:



Несмотря на важность данного прекурсора, количество исследований устойчивости P_2S_5 в различных условиях [5, 7] значительно уступают числу работ, посвященных сульфиду лития и твердым сульфидным электролитам [4, 5, 8, 9]. Более того, информация по окислительной устойчивости пентасульфида фосфора на воздухе также отсутствует.

Данная работа посвящена исследованиям окислительной и гидролитической устойчивости сульфида лития и пентасульфида фосфора в условиях сухого аргона (~0.01 ppm H_2O , ~0.01 O_2), сухого воздуха (~5.3 ppm H_2O) и влажного воздуха (около 7000 ppm). Целью работы была оценка требований к влажности атмосферы для синтеза твердых электролитов и изготовления твердотельных литий-серных аккумуляторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

Использовали следующие реагенты: безводный сульфат лития (реагент ACS, содержание сухого остатка $\geq 99.0\%$, Sigma Aldrich, США), нефтяной электродный кокс (марка В, ТУ 0258-004-05766540-2008, Роснефть, Россия), этанол 96%, красный фосфор ($\geq 97.0\%$, Sigma Aldrich, США), сера (класс реагента, очищенная сублимацией, размер частиц – 150 мкм, порошок, Sigma Aldrich, США), пентасульфид фосфора (Kings Group, Индия, 98%), Аргон ВС (Линде Уралтехгаз, Россия, 99.993%), стандарт-титр 0.1 Н азотная кислота (ТУ 2642-001-33813273-97), натрий хлористый (х. ч., ГОСТ 4233-77), перекись водорода (ГОСТ 177-88).

Синтез сульфида лития

Сульфид лития синтезировали карботермическим восстановлением сульфата лития [10, 11]. Исходную смесь сульфата лития моногидрата с коксом в молярном соотношении 1 : 2.5 измельчали в лопастной мельнице. Полученную смесь подвергали термообработке при 850°C в течение 2 ч в токе аргона, предварительно осушенного молекулярными ситами. После окончания синтеза печь медленно остужали до комнатной температуры, поддерживая инертную атмосферу в реакторе печи. Полученный продукт помещали в аргонный бокс (содержание воды и кислорода ниже 0.01 ppm) (Вилитэк, Россия) и перетерали в фарфоровой ступке до получения однородного мелкодисперсного порошка с размером частиц, не превышающим 70 мкм.

Прямое кислотно-основное титрование (КОТ)

Методом КОТ определяли содержание сульфида лития и оксида лития в синтезированных образцах. Титрование проводили с помощью автоматического титратора Titroline® 5000 (SI Analytics GmbH, Германия) и универсального электрода марки HANNA HI 1333 B (Hanna Instruments LTD, США). В качестве титранта использовали 0.1 М HNO₃ [10, 11].

Для получения репрезентативной пробы готовили раствор продукта реакции в водном растворе этанола. Образец (0.3 г) растворяли в 20 мл деаэрированного водного раствора этанола. Подготовку и отбор проб проводили в атмосфере аргона. После полного растворения пробы аликвоту объемом 1 мл помещали в герметичный реактор для титрования и растворяли в 60 мл деаэрированного 0.1 М раствора NaCl.

Содержание сульфида лития Li₂S в растворе пробы рассчитывали, используя уравнение

$$\%, \text{Li}_2\text{S} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot M_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot C_{\text{HNO}_3}}{10 \cdot m_{\text{аликвоты}}}, \quad (4)$$

где V_1 , V_2 – конечный объем титранта, $M_{\text{Li}_2\text{S}}$ – молярная масса сульфида лития

(45.95 г/моль), C_{HNO_3} – молярная концентрация раствора титранта, $m_{\text{аликвоты}}$ – масса аликвоты.

Для расчета массового содержания сульфида лития $\omega(\text{Li}_2\text{S})$ в самом продукте использовали уравнение

$$\omega(\text{Li}_2\text{S}) = \frac{\%, \text{Li}_2\text{S} \cdot (m_{\text{образца}} + m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + m_{\text{H}_2\text{O}})}{m_{\text{образца}}},$$

где $\%, \text{Li}_2\text{S}$ – массовая доля сульфида лития, $m_{\text{образца}}$ – масса образца продукта, используемого для приготовления водного раствора этанола, $m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – массы деаэрированной воды и этанола, используемых для приготовления раствора образца.

Поскольку оксид лития может быть побочным продуктом карботермического восстановления сульфата лития, его содержание было рассчитано с использованием уравнения

$$\%, \text{Li}_2\text{O} = \frac{(V_1 - (V_2 - V_1)) \cdot M_{\text{Li}_2\text{O}} \cdot C_{\text{HNO}_3}}{10 \cdot m_{\text{аликвоты}}}, \quad (5)$$

где V_1 и V_2 – объем титранта в конечных точках, $M_{\text{Li}_2\text{O}}$ – молярная масса оксида лития (28.88 г/моль), C_{HNO_3} – молярная концентрация раствора титранта, $m_{\text{аликвоты}}$ – масса аликвоты.

Затем было определено фактическое процентное содержание оксида лития $\omega(\text{Li}_2\text{O})$:

$$\omega(\text{Li}_2\text{O}) = \frac{\%, \text{Li}_2\text{O} \cdot (m_{\text{образца}} + m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + m_{\text{H}_2\text{O}})}{m_{\text{образца}}}, \quad (6)$$

где $\%, \text{Li}_2\text{O}$ – массовая доля сульфида лития, $m_{\text{образца}}$ – масса образца продукта, используемого для приготовления водного раствора этанола, $m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – массы деаэрированной воды и этанола, используемых для приготовления раствора образца.

Термогравиметрический анализ (ТГА)

Методом ТГА определяли процентное содержание серы $\omega(\text{S})$ в продуктах. Запись проводилась в закрытом платиновом тигле в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 30 до 230°C со скоростью нагрева 5°C/мин на приборе Netzsch STA 449

Jupiter F5 (Netzsch, Германия). Содержание серы оценивалось по потере массы в диапазоне температур 60–100°C.

Определение содержания углерода в синтезированном сульфиде лития

Содержание углерода определяли растворением в водном растворе перекиси водорода. Сначала 0.3 г пробы растворяли в 5 мл деаэрированной воды. К полученному раствору добавляли 10 мл 33%-ной перекиси водорода для окисления серы до растворимых солей. Нерастворимый осадок углерода отфильтровывали через предварительно высушенную и взвешенную фильтровальную бумагу и высушивали до получения постоянной массы при температуре 120°C. Массу высушенного осадка принимали за массу углерода и рассчитывали его процентное содержание $\omega(C)$ в образце в соответствии с уравнением

$$\omega(C) = \frac{m_{\text{фильтра с углеродом}} - m_{\text{фильтра}}}{m_{\text{образца}}} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где $m_{\text{фильтра с углеродом}}$ – масса фильтра после фильтрования, $m_{\text{фильтра}}$ – масса чистого просушенного фильтра, $m_{\text{образца}}$ – масса навески образца сульфида лития.

Определение содержания сульфата лития

Процентное содержание непрореагировавшего сульфата лития $\omega(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ рассчитывали по остаточному принципу по уравнению

$$\omega(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 100 - \omega(C) - \omega(\text{Li}_2\text{S}) - \omega(\text{Li}_2\text{O}) - \omega(S), \quad (8)$$

где $\omega(\text{Li}_2\text{S})$ – содержание сульфида лития, $\omega(C)$ – процентное содержание углерода, $\omega(\text{Li}_2\text{O})$ – содержание оксида лития, $\omega(S)$ – содержание серы.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Методом РФА характеризовали фазовый состав и кристаллическую структуру образцов на приборе TDM-20 (Tongda, Китай) при

облучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне от 10° до 60°. Рентгенограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения QualX [12].

Исследование гидролитической и окислительной устойчивости

Образцы сульфида лития и коммерческого пентасульфида фосфора помещали в полипропиленовые бюксы с крышкой (высота 35 мм, диаметр 25 мм) и распределяли так, чтобы слой образца был ровным и составлял около 1 мм по толщине. Взвешивание проводили в атмосфере аргона в перчаточном боксе на весах с точностью до 0.0001 г (весы AND GR-202 (AND, Япония)).

Первую партию образцов оставляли в открытом бюксе в аргоновом боксе ($\sim 0.01 \text{ ppm H}_2\text{O}$, $\sim 0.01 \text{ O}_2$). Вторую партию образцов экспонировали в открытом бюксе в вытяжном шкафу в атмосфере влажного воздуха ($> 7000 \text{ ppm H}_2\text{O}$). Третью партию образцов помещали в перчаточный бокс с сухой воздушной атмосферой ($\sim 5.3 \text{ ppm H}_2\text{O}$) и оставляли в открытых бюксах. Через заданные промежутки времени бюксы с образцами закрывали, заносили в аргоновый перчаточный бокс и взвешивали. После взвешивания образцы снова помещали в исследуемые условия. Эксперименты продолжали не менее 120 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролитическая и окислительная стабильность сульфида лития

С целью оценки влияния чистоты реактивов в качестве объектов исследования гидролитической и окислительной стабильности были выбраны два образца сульфида лития с различной чистотой. Образец сульфида лития с чистотой 88.7% (далее – Li_2S -88.7) содержит примеси: 5.4% оксида лития, 2.3% серы, 1.5% сульфата лития и 2.1% углерода. Образец сульфида лития с чистотой 91.2% (далее – Li_2S -91.2) содержит примеси: 3.0% оксида лития, 0.6% серы, 1.5% сульфата лития и 3.7% углерода.

На рис. 1 представлены зависимости изменения массы образцов сульфида лития при их экспонировании в атмосфере аргона, сухого и влажного воздуха. Как и следовало ожидать, в атмосфере аргона масса образцов сульфида лития в течение всего времени ис-

следования не изменялась. На рис. 1, а представлено изменение массы образца Li_2S -88.7, а на рис. 1, б – образца Li_2S -91.2.

В условиях сухого воздуха масса обоих образцов сульфида лития увеличивалась на 7–10%. Масса образца Li_2S -88.7 увеличи-

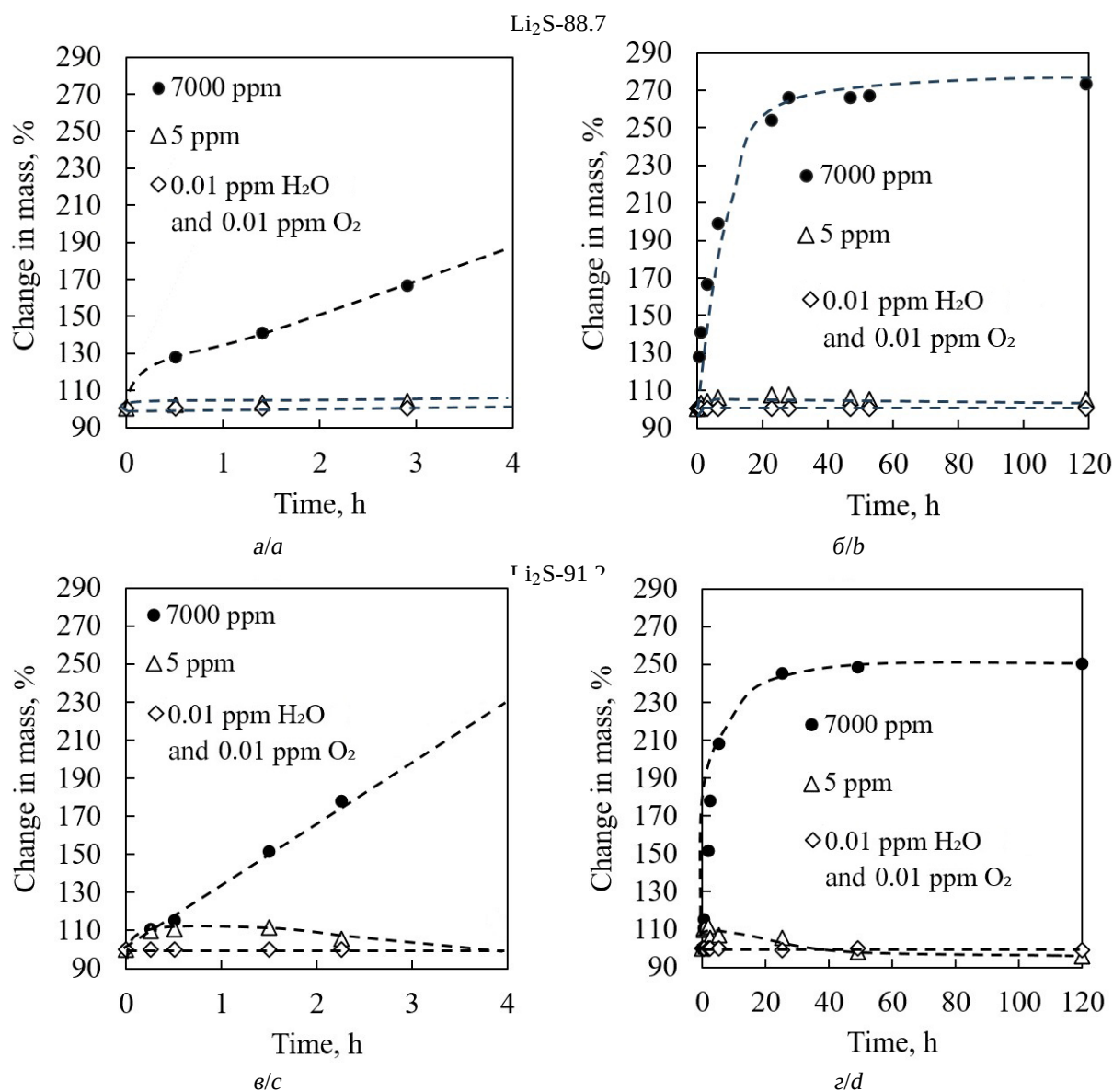


Рис. 1. Изменение массы образцов сульфидов лития Li_2S с чистотой 88.7% в первые 4 ч (а) и в течение всего времени экспонирования (б) и 91.2% в первые 4 ч (в) и в течение всего времени экспонирования (г) при их выдержке в атмосфере аргона (\diamond), сухого (Δ) и влажного (\bullet) воздуха. Во всех случаях температура составляла 23–25°C. В легенде указано содержание воды (в воздухе и аргоне) и кислорода (только в аргоне)

Fig. 1. The change in the mass of lithium sulfide Li_2S samples with the purity of 88.7% during the first 4 hours (a) and over the entire exposure time (b), and with the purity of 91.2% during the first 4 hours (c) and over the entire exposure time (d) when exposed to argon (\diamond), dry (Δ) and humid (\bullet) air. The temperature was 23–25°C in all the cases. The legend indicates the content of water (in air and argon) and oxygen (in argon only)

лась на 7% в первые 30 мин хранения в атмосфере сухого воздуха и практически не менялась в течение дальнейшего эксперимента. В то же время масса образца Li_2S -91.2 в атмосфере сухого воздуха увеличилась на 10% в первые 15 мин, после чего начала медленно снижаться, уменьшившись на 4% от изначальной массы через 120 ч экспонирования (см. рис. 1, б).

Существенное изменение массы всех образцов сульфида лития наблюдается в атмосфере влажного воздуха. Масса образца Li_2S -88.7 (см. рис. 1, а) интенсивно увеличивается в первые 20 ч хранения, после чего стабилизируется. Общее увеличение массы образца достигает 173% от исходной. Масса образца Li_2S -91.2 также интенсивно увеличивалась первые 20 ч хранения, достигнув 150% от изначального значения (см. рис. 1, б).

Таким образом, можно заключить, что чистота сульфида лития оказывает значительное влияние на его окислительную и гидролитическую устойчивость во влажном воздухе. Установлено, что при экспозиции на влажном воздухе масса более чистого образца Li_2S -91.2 возросла меньше, чем более загрязненного образца Li_2S -88.7. В то же время чистота образцов сульфида лития практически не оказывает влияние на его устойчивость в атмосфере сухого воздуха и аргоне.

Различие в устойчивости сульфида лития в сухом и влажном воздухе может быть объяснено следующим. При экспозиции сульфида лития в сухом воздухе на поверхности частиц сульфида лития образуется плотный слой продуктов его окисления, который предотвращает контакт сульфида лития. При экспозиции сульфида лития во влажном воздухе плотный защитный слой не образуется.

Для идентификации продуктов окислительно-гидролитической деструкции образцов Li_2S -91.2 были зарегистрированы их рентгенограммы. Регистрацию рентгенограмм осуществляли в открытой кювете в атмосфере влажного воздуха через заданные промежутки времени (рис. 2, а).

На рентгенограмме исходного образца сульфида лития Li_2S -91.2 наблюдаются пики, расположенные при 2Θ , равным 27.2° , 45.2° и 53.3° , которые соответствуют рефлексам сульфида лития. После экспонирования образца в атмосфере влажного воздуха в течение 15 мин интенсивность пиков уменьшилась и появились пики, соответствующие сульфату лития ($2\Theta = 18.0^\circ$, 25.4° и 32.7°). При увеличении времени экспонирования в атмосфере влажного воздуха образца сульфида лития до 25 мин интенсивность характеристичных пиков Li_2S уменьшилась, а интенсивность полос Li_2SO_4 возрастает (рис. 2, б). В области $10\text{--}15^\circ$ через 15 мин экспонирования появился уширенный сильно деформированный пик, соответствующий аморфной фазе. Интенсивность уширенного пика в области $2\Theta = 10\text{--}15^\circ$ увеличивается со временем экспозиции образца на воздухе, что указывает на увеличении его аморфности. Через 40 мин экспонирования интенсивность большинства пиков на рентгенограмме становится меньше интенсивности пика, соответствующего аморфной фазе.

Соотношение интенсивности пиков сульфида лития ($2\Theta = 27.1^\circ$) и сульфата лития ($2\Theta = 32.7^\circ$) практически линейно уменьшается при экспонировании образца Li_2S -91.2 в атмосфере влажного воздуха (см. рис. 2).

В качестве образца сравнения использовали коммерческий сульфид лития (далее – Li_2S -99). Изменение рентгенограммы в процессе экспонирования коммерческого сульфида лития в атмосфере влажного воздуха было аналогично изменениям рентгенограмм синтезированного сульфида лития. Однако изменения рентгенограмм происходило медленнее. Максимумы, соответствующие сульфату лития, на рентгенограмме Li_2S -99 появились через 15 мин экспонирования образца во влажном воздухе (рис. 3, а), интенсивность которых увеличивалась в процессе экспонирования образца (рис. 3, б). Интенсивность пиков, соответствующих сульфиду лития, постепенно

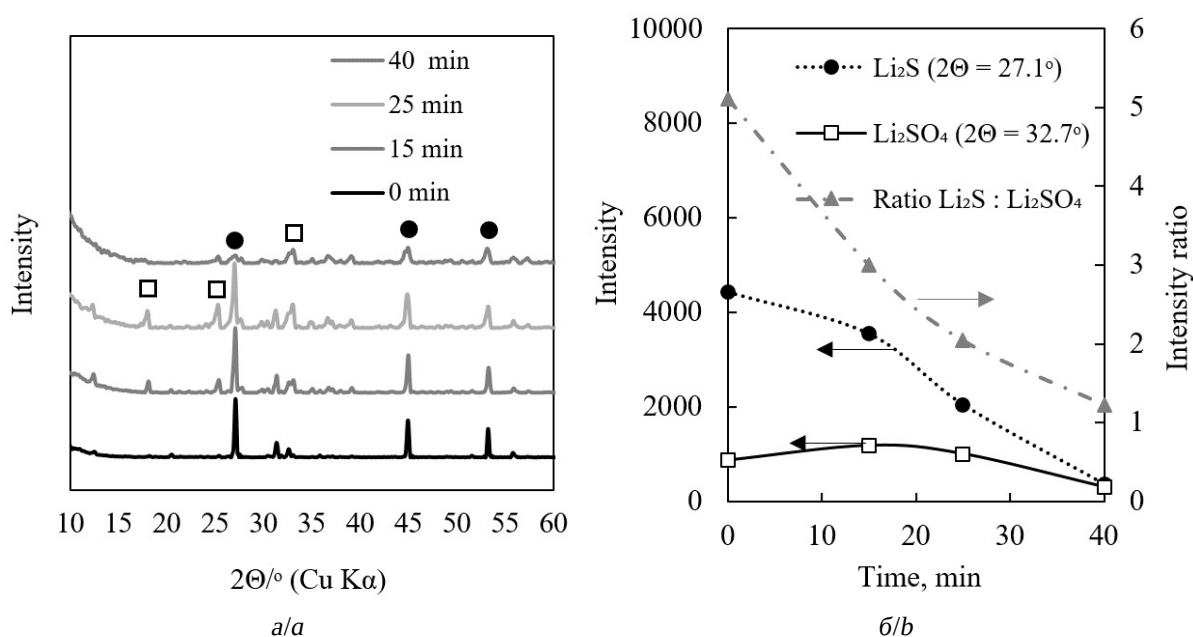


Рис. 2. Изменение рентгенограмм (а) образцов сульфида лития чистотой 91.2% и интенсивности (б) основных характеристичных пиков при выдержке образца в атмосфере воздуха с содержанием воды около 7000 ppm при температуре 25°C. Обозначение веществ: ● – сульфид лития, □ – сульфат лития. Время выдержки указано в легенде

Fig. 2. The change in X-ray diffraction patterns (a) of lithium sulfide samples with the purity of 91.2% and the intensity (b) of the main characteristic peaks when exposed to air with the water content of about 7000 ppm at the temperature of 25°C. Substance designations: ● – lithium sulfide, □ – lithium sulfate. The exposure time is indicated in the legend

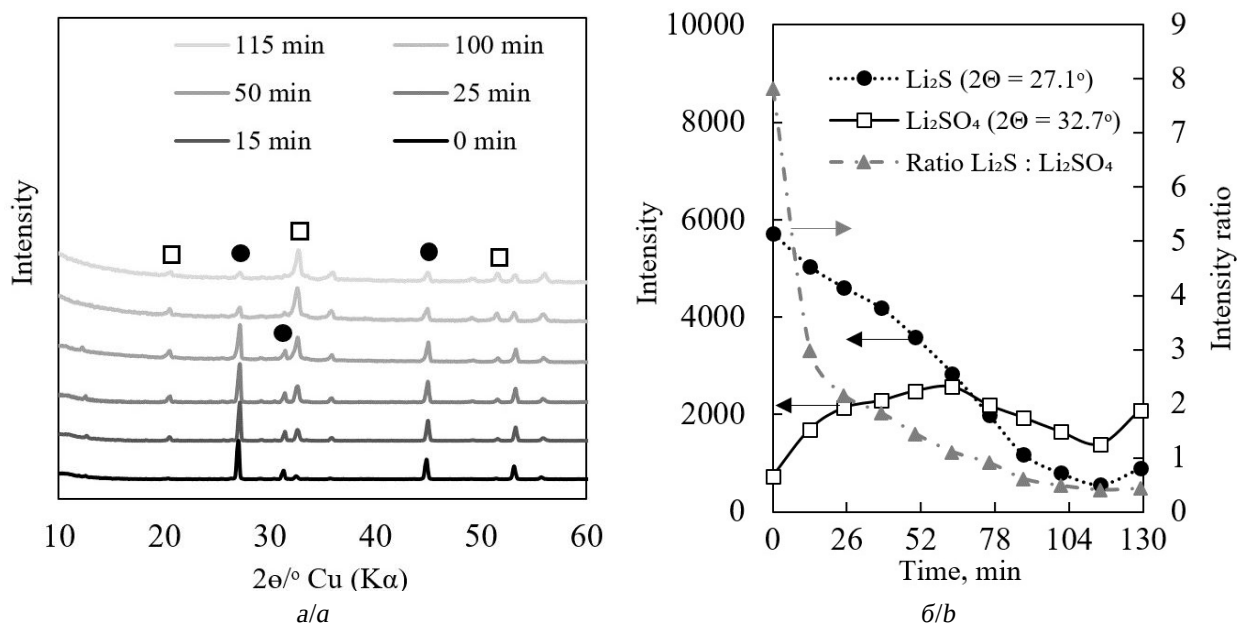


Рис. 3. Изменение рентгенограмм (а) образцов коммерческого сульфида лития чистотой 99% и интенсивности (б) основных характеристичных пиков при выдержке образца в атмосфере воздуха с содержанием воды около 7000 ppm при температуре 25°C. Обозначение веществ: ● – сульфид лития, □ – сульфат лития. Время выдержки указано в легенде

Fig. 3. The change in X-ray diffraction patterns (a) of commercially available lithium sulfide with the purity of 99% and the intensity (b) of the main characteristic peaks when exposed to air with the water content of about 7000 ppm at the temperature of 25°C. Substance designations: ● – lithium sulfide, □ – lithium sulfate. The exposure time is indicated in the legend

уменьшалась и через 2 ч пики почти полностью исчезают (см. рис. 3, б).

Таким образом, можно заключить, что наличие примесей оксида лития, серы, углерода и сульфата лития в сульфиде лития уменьшает его гидролитическую и окислительную устойчивость.

Гидролитическая и окислительная стабильность пентасульфида фосфора

На рис. 4 показано изменение массы пентасульфида фосфора при его экспонировании в аргоне, влажном и сухом воздухе. При экспонировании пентасульфида фосфора в атмосфере аргона масса образца не менялась в течение всего времени наблюдения.

При экспозиции пентасульфида фосфора в сухом воздухе масса образца увеличилась в первые 30 мин на 11% (см. рис. 4). В дальнейшем масса образца постепенно уменьшалась и через 120 ч уменьшилась на 3%. Таким образом, увеличение массы образца пентасульфида фосфора при его экспонировании в атмосфере сухого воздуха в течение 120 ч составило 8%.

Наиболее заметные изменения массы образца пентасульфида фосфора наблюдались при его экспонировании в атмосфере влажного воздуха. В первые 25 ч экспонирования масса образца увеличилась на 16%. В последующие 100 ч масса образца увеличилась на 3%. Общее увеличение массы пентасульфида фосфора при его экспонировании на влажном воздухе в течение 120 ч составило 19%.

Увеличение массы образца в атмосфере влажного воздуха может быть объяснено сорбцией влаги воздуха образующейся ортофосфорной кислотой. Известно, что ортофосфорная кислота обладает высокой гигроскопичностью [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что сульфид лития не устойчив в атмосфере воздуха с содержанием воды более 5 ppm. При экспозиции

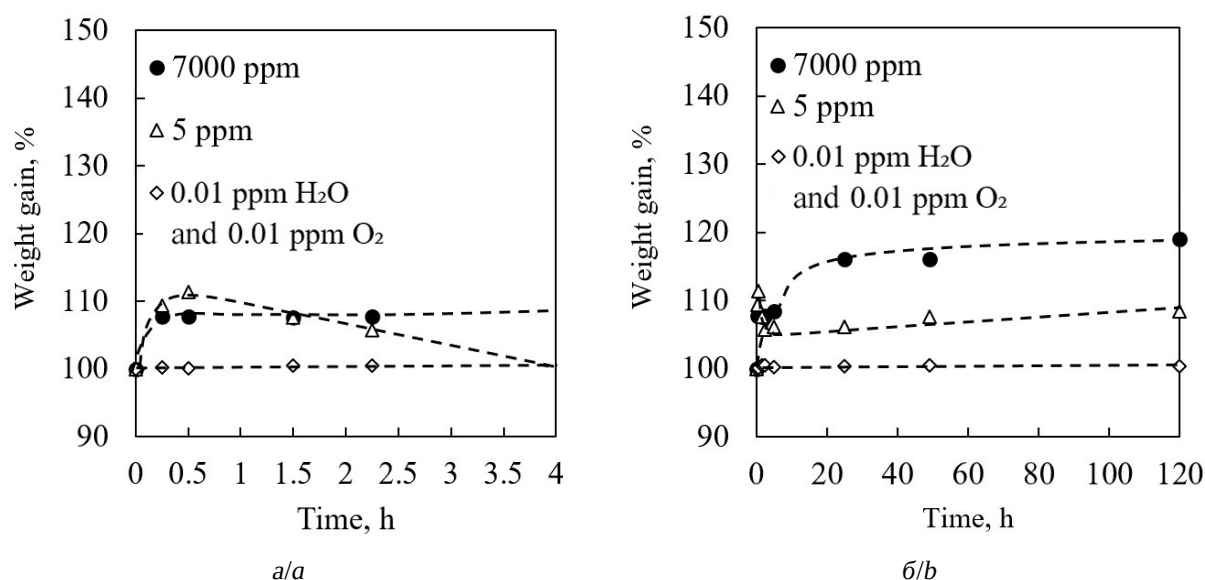


Рис. 4. Изменение массы образца пентасульфида фосфора P_2S_5 в первые 4 ч (а) и в течение всего времени экспонирования (б) при его выдержке в атмосфере аргона (\diamond), сухого (Δ) и влажного (\bullet) воздуха. Во всех случаях температура составляла 23–25°C. В легенде указано содержание воды (в воздухе и аргоне) и кислорода (только в аргоне)

Fig. 4. The change in the mass of phosphorus pentasulfide P_2S_5 sample during the first 4 hours (a) and over the entire exposure time (b) when exposed to argon (\diamond), dry (Δ) and humid (\bullet) air. The temperature was 23–25°C in all the cases. The legend indicates the content of water (in air and argon) and oxygen (in argon only)

в атмосфере воздуха с содержанием воды 5 ppm в течение 120 ч масса образцов сульфида лития увеличилась на 7–10%, а в воздухе с содержанием воды 7000 ppm – более чем в 2.5 раза (на 173% от исходной) вследствие его гидролиза и окисления.

Обнаружено, что существенное влияние на гидролитическую и окислительную устойчивость сульфида лития оказывает его чистота. Увеличение содержания примесей оксида лития, серы, углерода и сульфата лития снижает устойчивость сульфида лития. Методом рентгено-фазового анализа установлено, что основным продуктом

окислительно-гидролитической деструкции сульфида лития является сульфат лития.

Пентасульфид фосфора не устойчив в воздухе с содержанием воды 5 ppm и подвергается деструкции в первые часы экспозиции.

Таким образом, на основании исследования влияния атмосферы на стабильность прекурсоров для синтеза твердых сульфидных электролитов можно заключить, что все работы по синтезу и работе с твердыми сульфидными электролитами необходимо проводить в инертной сухой атмосфере, например аргона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Huang H., Liu C., Liu Z., Wu Y., Liu Y., Fan J., Zhang G., Xiong P., Zhu J. Functional inorganic additives in composite solid-state electrolytes for flexible lithium metal batteries. *Adv. Powder Mater.*, 2024, vol. 3, no. 1, art. 100141. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2023.100141>
2. Frenck L., Sethi G. K., Maslyn J. A., Balsara N. P. Factors that control the formation of dendrites and other morphologies on lithium metal anodes. *Front. Energy Res.*, 2019, vol. 7, art. 115. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00115>
3. Yang H., Wu N. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review. *Energy Sci. Eng.*, 2022, vol. 10, no. 5, pp. 1643–1671. <https://doi.org/10.1002/ese3.1163>
4. Yersak T. A., Zhang Y., Hao F., Cai M. Moisture stability of sulfide solid-state electrolytes. *Front. Energy Res.*, 2022, vol. 10, art. 882508. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.882508>
5. Liang J., Li X., Wang C., Kim J. T., Yang R., Wang J., Sun X. Current status and future directions in environmental stability of sulfide solid-state electrolytes for all-solid-state batteries. *Energy Mater. Adv.*, 2023, vol. 4, art. 0021, <https://doi.org/10.34133/energymatadv.0021>
6. Yang S., Hu X., Xu S., Han A., Zhang X., Zhang N., Chen X., Tian R., Song D., Yang Y. Synthesis of deliquescent lithium sulfide in air. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, vol. 15, no. 34, pp. 40633–40647. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c08506>
7. Muramatsu H., Hayashi A., Ohtomo T., Hama S., Tatsumisago M. Structural change of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ion.*, 2011, vol. 182, no. 1, pp. 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.013>
8. Lu P., Wu D., Chen L., Li H., Wu F. Air Stability of Solid-State Sulfide Batteries and Electrolytes. *Electrochem. Energy Rev.*, 2022, vol. 5, no. 3, pp. 1–46. <https://doi.org/10.1007/s41918-022-00149-3>
9. Nikodimos Y., Su W.-N., Bezabh H. K., Tsai M.-C., Yang C.-C., Hwang B. J. Effect of selected dopants on conductivity and moisture stability of Li_3PS_4 sulfide solid electrolyte: a first-principles study. *Mater. Today Chem.*, 2022, vol. 24, art. 100837. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.100837>
10. Pilyugina Yu. A., Mishinkin V. Y., Kuzmina E. V., Li B. Q., Zhang Q., Kolosnitsyn V. S. The sulfide solid electrolyte synthesized via carbothermal reduction of lithium sulfate for solid-state lithium-sulfur batteries. *Inorg. Chem. Commun.*, 2025, vol. 174, art. 113926. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.113926>
11. Karaseva E. V., Sheina L. V., Kolosnitsyn V. S. Synthesis of lithium sulfide by carbothermal reduction of lithium sulfate with petroleum coke. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2021, vol. 94, no. 1, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1134/s1070427221010018>
12. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcicchio A., Moliterni A., Rizzi R. QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, vol. 48, no. 2, pp. 598–603. <https://doi.org/10.1107/s1600576715002319>
13. Śmiechowski M., Gojło E., Stangret J. Systematic study of hydration patterns of phosphoric(V) acid and its mono-, di-, and tripotassium salts in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, no. 21, pp. 7650–7661. <https://doi.org/10.1021/jp810195h>

Поступила в редакцию 05.06.2025; одобрена после рецензирования 27.08.2025; принята к публикации 10.06.2025; опубликована 30.09.2025
The article was submitted 05.06.2025; approved after reviewing 27.08.2025; accepted for publication 10.06.2025; published 30.09.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 124–135

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 124–135

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-124-135>, EDN: OJXNAW

Научная статья

УДК 541.136

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ЖЕЛЕЗО-ФОСФАТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДОМ ЭЛЕКТРОДАМИ

Е. А. Чудинов[✉], Ю. А. Грошкова, Д. С. Ермаков, А. С. Огарев

Общество с ограниченной ответственностью «РЭНЕРА»

Россия, 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 49

Чудинов Евгений Алексеевич, доктор технических наук, директор направления химических источников тока, EvAChudinov@rosatom.ru, <https://orcid.org/0009-0001-5113-7221>

Грошкова Юлия Александровна, старший научный сотрудник, YAGroshkova@rosatom.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9172-1350>

Ермаков Дмитрий Сергеевич, главный эксперт, DmSErmakov@rosatom.ru, <https://orcid.org/0009-0007-9240-975X>

Огарев Антон Сергеевич, начальник управления, AnSOgarev@rosatom.ru, <https://orcid.org/0009-0003-4004-6628>

Аннотация. Показано, что качество электролита литий-железо-фосфатного аккумулятора оказывает существенное влияние на его ресурс и работоспособность. Продemonстрировано, что электролиты марок ТС-EDM01 и DGZH018 могут быть использованы в производстве литий-железо-фосфатного аккумулятора. Установлено, что применение углерода при модификации поверхности LiFePO_4 и при изготовлении электродов повышает стабильность, ресурс и удельные характеристики аккумуляторов.

Ключевые слова: электролит, углерод, литий-железо-фосфатный аккумулятор

Благодарности. За помощь в работе и предоставление данных анализа качества электролитов авто-ры выражают благодарность В. С. Колосницыну, заведующему отделом электрохимической энергетики Уфимского Института химии УФИЦ РАН, доктору химических наук, профессору.

Для цитирования: Чудинов Е. А., Грошкова Ю. А., Ермаков Д. С., Огарев А. С. Исследование влияния электролита на свойства литий-железо-фосфатных аккумуляторов с модифицированными углеродом электродами // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 124–135. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-124-135>, EDN: OJXNAW

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

Article

Study of the influence of electrolyte on the properties of lithium iron phosphate batteries with carbon-modified electrodes

E. A. Chudinov[✉], Yu. A. Groshkova, D. S. Ermakov, A. S. Ogarev

Limited Liability Company “RENERA”

49 Kashirskoe shosse, Moscow 115409, Russia

Evgeniy A. Chudinov, EvAChudinov@rosatom.ru, <https://orcid.org/0009-0001-5113-7221>

Yulia A. Groshkova, YAGroshkova@rosatom.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9172-1350>

Dmitry S. Ermakov, DmSErmakov@rosatom.ru, <https://orcid.org/0009-0007-9240-975X>

Anton S. Ogarev, AnSOgarev@rosatom.ru, <https://orcid.org/0009-0003-4004-6628>

Abstract. It was studied that the quality of the electrolyte of lithium-iron-phosphate batteries has a significant effect on their service life and operational characteristics. It was shown that TS-EDM01 and DGZh018 electrolytes can be used in the production of lithium iron phosphate batteries. It was found that the use of carbon in modifying the surface of LiFePO_4 and electrode manufacturing increases the stability, service life and specific characteristics of batteries.

Keywords: electrolyte, carbon, lithium iron phosphate battery

Acknowledgments. The authors express their gratitude to the chief researcher, head of the department of electrochemical energy of Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the Russian

Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor Vladimir S. Kolosnitsyn for assistance in the work and provision of the data on the analysis of the quality of electrolytes.

For citation: Chudinov E. A., Groshkova Yu. A., Ermakov D. S., Ogarev A. S. Study of the influence of electrolyte on the properties of lithium iron phosphate batteries with carbon-modified electrodes. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 124–135 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-124-135>, EDN: OJXNAW

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

ВВЕДЕНИЕ

Принцип работы литий-ионного аккумулятора, основанный на механизме «кресло-качалка», обуславливает необходимость применения материалов, включая электролиты, с низким содержанием влаги и HF, поэтому все исследования и технологические операции проводят в условиях низкой влажности воздуха [1]. При этом существенное влияние на качество электролита оказывают время и условия его хранения.

Кислотность, содержание влаги и функциональных добавок в электролите оказывают существенное влияние на кулоновскую эффективность заряда/разряда, длительность хранения после изготовления аккумулятора и его ресурс.

Химические процессы, протекающие в электролите на основе LiPF_6 , накладывают определенные ограничения на условия его производства, хранения и методики контроля качества [2, 3].

Согласно работам [4–8], гексафторфосфат лития в присутствии влаги гидролизуется с образованием таких продуктов, как HF, LiF , PF_5 , POF_3 , HPO_2F_2 , $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, H_3PO_4 .

Протекание химических и электрохимических реакций в электролите и на поверхности электродов с участием LiPF_6 [4–11], а также структура поверхности частиц LiFePO_4 (LFP) в составе положительного электрода оказывают существенное влияние на характеристики литий-железо-фосфатного аккумулятора.

С целью повышения удельной емкости и проводимости LiFePO_4 применяют несколько стратегий [12]:

- получение требуемого распределения наночастиц материала по размерам с за-

данной морфологией, которые достигаются путем управления условиями синтеза;

- создание на поверхности частиц LFP наноструктурных углеродных электропроводящих покрытий;
- допирование структуры частиц с целью повышения электронной и ионной проводимости;
- внесение добавок ($\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_2$, Li_3N , $\text{Li}_2\text{O/Co}$, $\text{Li}_2\text{S/Co}$) для компенсации необратимых потерь лития.

Как правило, в качестве проводящих добавок в электроды могут использоваться любые проводящие материалы (включая металлические волокна, металлические порошки, порошки графита, углеродные наноматериалы). В работе [13] было показано, что для разных катодных материалов требуется разное содержание токопроводящей добавки – от 2 до 10 мас. %.

Применение композитов из углеродных нанотрубок и частиц «твердого» углерода повышает емкость и ресурс катодного материала [13, 14].

Технологические аспекты изготовления литий-ионных аккумуляторов, включая литий-железо-фосфатные, описаны в работах [14, 15].

Российскими учеными уделяется существенное внимание исследованиям и разработкам в области создания литий-ионных аккумуляторов [16], включая исследования влияния электролита, которые направлены на повышение удельной энергии аккумулятора, его ресурса, срока службы и безопасности [17–18].

Целью данной работы являлось определение оптимального состава электролита, а также определение влияния времени хра-

нения электролита на характеристики литий-железо-фосфатных аккумуляторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного объекта исследования был выбран электролит марки TC-EDM01, поставленный пятью разными партиями компанией Dian Shi Industries Ltd (Китай), состава $1.2 \text{ M LiPF}_6 \text{ DMC} : \text{EMC} : \text{EC} : \text{PA} : \text{VC}$ (20:20:30:27:3). В качестве эталонных использовались электролиты производства крупнейших компаний мира, прошедших валидацию и верификацию на серийном производстве литий-ионных аккумуляторов группы компаний «РЭНЕРА» следующих марок: DGZH017, DGZH018, DGZH019, EK-1008 SL23-1600 (JH-SA-3241) (BTR New Material Group Co, Китай).

В данной работе при изготовлении литий-железо-фосфатных аккумуляторов применялись следующие материалы: катодный порошок LiFePO_4 марки S19, медная фольга толщиной 9 мкм, токовывод из никелированной меди толщиной 100 мкм, токопроводящие добавки EQ-Lib-Super C45 и EQ-Lib-AB, C-45, C-65, Super P, сепаратор Celgard 2500 (Gelon, Китай); одностенные углеродные нанотрубки ОУНТ SKU (ОкСиАл, Россия); природный и синтетический графиты, а также искусственный марки S-360, ламинированная алюминиевая фольга, связующие ПВДФ марки HSV900, CMC и SBR производства Kynar, Chongqing Lihong Fine Chemicals Co и Gelon соответственно.

В работе были применены следующие методы анализа: ИК-спектроскопия, потенциометрическое титрование, пикнометрия, кулонометрическое титрование по методу Фишера, кондуктометрия, импедансная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, газожидкостная хроматография, жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, весовой анализ, термогравиметрия, хронопотенциометрия.

Все исследования проводились в перчаточных боксах с инертной и контролируе-

мой атмосферой EQ-VGB-6 (Zhengzhou SY Scientific Instrument Co, Китай). Содержание воды в электролитах определяли кулонометрическим титрованием в среде отработанного реактива Фишера на титраторе CA-310 (Nittoseiko Analytech, Япония). Содержание кислоты в электролитах определяли с помощью автоматического универсального кулонометрического титратора T-50 (Mettler-Toledo GmbH, Швейцария). Хроматографические анализы электролитов были выполнены на газожидкостном хроматографе Shimadzu GC-2014 (Shimadzu, Япония). Плотность электролитных растворов определяли стандартным пикнометрическим методом в модифицированных пикнометрах типа Бирона с градуированной шкалой объемом 1–5 мл. Электропроводность электролитных растворов определяли в кондуктометрических ячейках с погружной электродной системой с помощью измерителя иммитанса E7-21 (МНИПИ, Беларусь) [3], а также на кондуктометре ЭКСПЕРТ-002-2-6-н (Эконикс-эксперт, Россия). Содержание растворенных твердых компонентов (LiPF_6) определяли методом весового анализа и методом термогравиметрии. Термогравиметрические исследования проводили на модернизированном дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей MOM Q-1500 (Паулик и Эрдей, Венгрия). Диапазон электрохимической устойчивости (анодную стабильность) электролитных растворов изучали методом циклической вольтамперометрии на гладких платиновых электродах в стеклянной трехэлектродной ячейке с помощью программируемого потенциостата – гальваностата P-20X (Electrochemical Instruments, Россия). Цветность электролитов определяли спектрофотометрическим методом. Регистрацию электронных спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой области (250–900 нм) проводили на спектрофотометре «SPECORDM 40» (Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH, Германия) с термостабируемыми кюветодержателями. Идентификацию и определение содержания органических веществ выполняли на хромато-

масс-спектрометре Thermo Finnigan (Thermo Electron Corporation, США) включающий хроматограф Finnigan 800 (Thermo Electron Corporation, США), масс-спектрометр высокого разрешения MAT-95XP, ЭВМ «Delta» (Thermo Fisher Scientific (Bremen) GmbH, Германия) с системой обработки данных «Data System», содержащей библиотеку (Database «NIST02», США) в количестве 250000 масс-спектров.

Изготовление лабораторных образцов литий-ионных аккумуляторов приводили по Технологической инструкции РС-ПЛ.25100.050 № 03.1/96-И от 05.12.2024 г. (секрет производства (ноу-хау) ООО «РЭНЕР-РА», Россия).

Определение разрядной емкости, кулоновской эффективности и ресурса лабораторных образцов аккумуляторов на основе исследуемых электролитов проводили с помощью камеры тепла-холода-влаги ВИКАМ-150/2 (ВИКАМ, Россия); анализаторов батарей Neware BTS-4008-5V50mA и

Neware BTS-CT-4008T-5V12A-S1 и вспомогательного модуля регистрации температуры и напряжений Neware Technology CA-4008n-1U-VT-TX (Neware, Китай); внутреннее сопротивление аккумуляторов измеряли прибором GW Instek GBM 73300 (GW Instek, Тайвань).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты исследования влияния температуры и электролита на разрядную ёмкость литий-железо-фосфатных аккумуляторов дисковой конструкции. Видно, что аккумуляторы с электролитом TS-EDM01 обладают разрядной емкостью, не уступающей аккумуляторам с массово используемыми в Китае и мире электролитами, и поэтому могут быть использованы в производстве литий-железо-фосфатных аккумуляторов.

На рис. 2, 1–5 представлены результаты ресурсных испытаний лабораторных об-

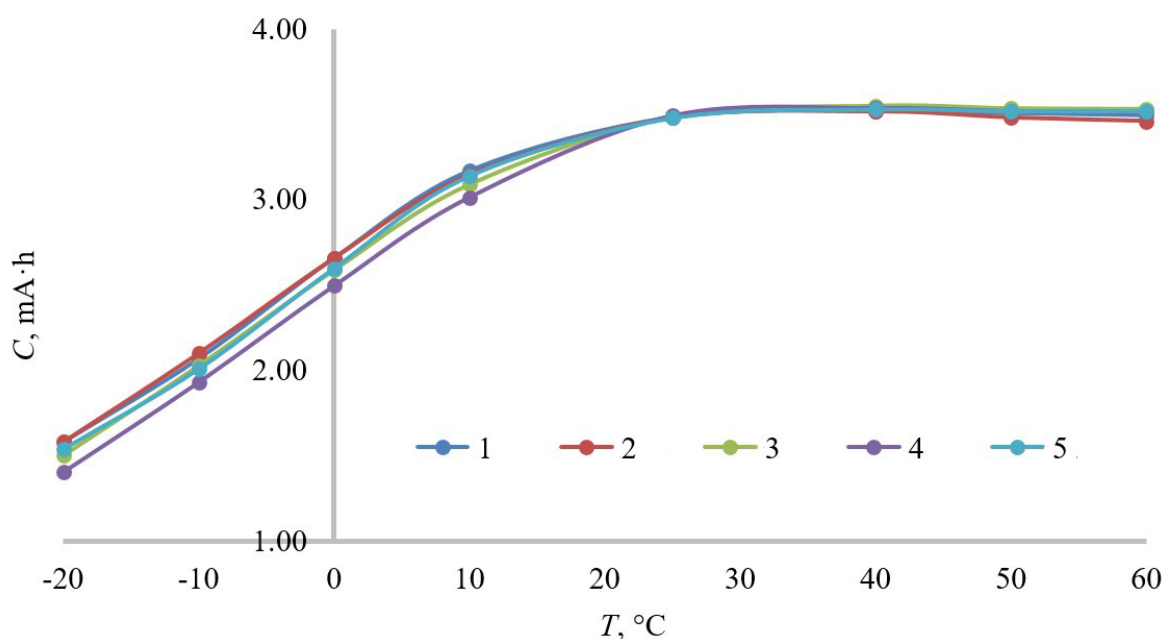


Рис. 1. Зависимость разрядной ёмкости литий-железо-фосфатных аккумуляторов в габарите элемента 18650 от температуры и марки электролита: 1 – DGZH017; 2 – DGZH018; 3 – DGZH019; 4 – EK-1008 SL23-1600; 5 – TS-EDM01 (цвет онлайн)

Fig. 1. Dependence of the discharge capacity of lithium iron phosphate batteries of the element size 18650 on the temperature and type of electrolyte: 1 – DGZH017; 2 – DGZH018; 3 – DGZH019; 4 – EK-1008 SL23-1600; 5 – TS-EDM01 (color online)

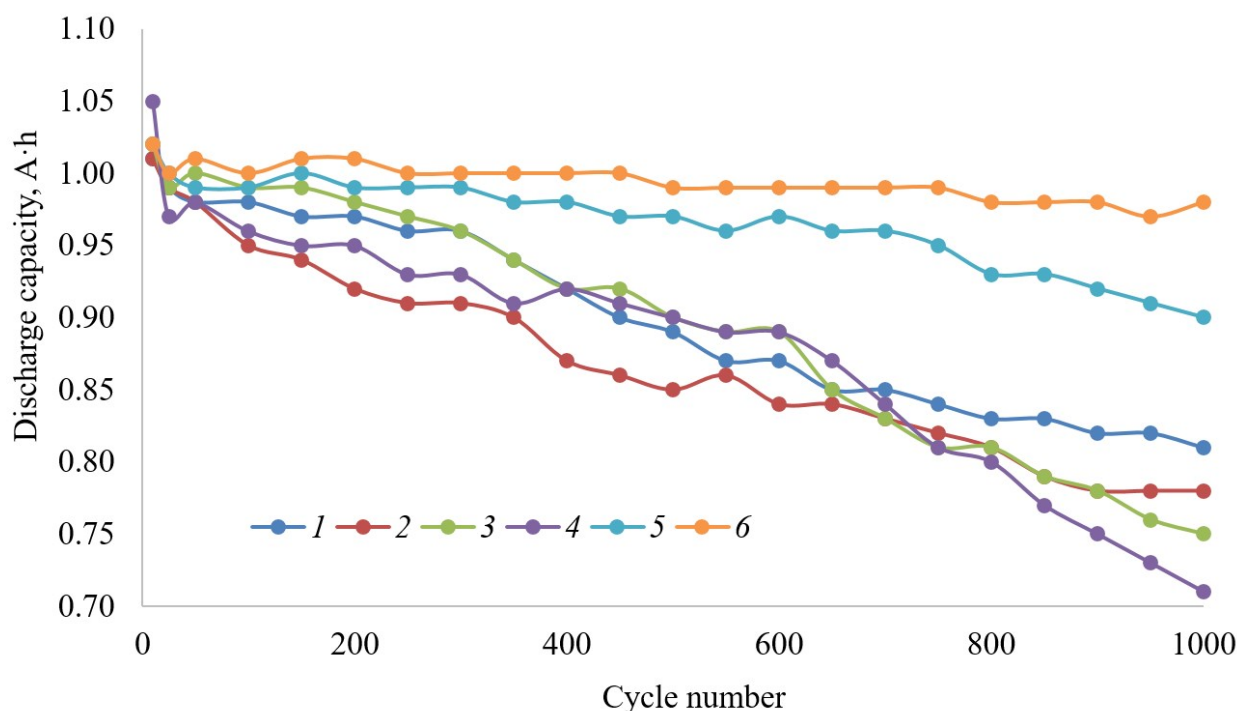


Рис. 2. Влияние времени хранения электролита TC-EDM01 на ресурс литий-железо-фосфатных аккумуляторов пакетной конструкции ёмкостью 1.0 А·ч, месяцы: 1 – 24, 2 – 18, 3 – 12, 4 – 6, 5 – свежий электролит, 6 – эталонный электролит DGZH01.8 (свежий) (цвет онлайн)

Fig. 2. The influence of the shelf life of TS-EDM01 electrolyte on the service life of lithium iron phosphate batteries in a pouch design with a capacity of 1.0 A·h, months: 1 – 24, 2 – 18, 3 – 12, 4 – 6, 5 – not stored electrolyte, 6 – reference electrolyte DGZH01.8 (not stored) (color online)

разцов литий-железо-фосфатных аккумуляторов пакетной конструкции с электролитом TC-EDM01 с различными сроками хранения: от 0 (свежая поставка) до 24 месяцев. Видно, что аккумуляторы на основе «свежего» электролита TC-EDM01 обладают разрядной ёмкостью и ресурсом, сопоставимыми с аккумуляторами на основе широко используемого электролита DGZH01.8.

Из рис. 2 видно, что использование электролита TC-EDM01 с длительным сроком хранения приводит к снижению характеристик литий-железо-фосфатного аккумулятора. Для определения причин деградации аккумуляторов было проведено исследование состава TC-EDM01 при его длительном хранении.

На кривой нейтрализации раствора электролита марки TC-EDM01 от Dian Shi наблюдаются две ступеньки потенциала (рис. 3). Это указывает на то, что в растворе

одновременно присутствуют, как минимум, две кислоты или двухосновная кислота. Исходя из соотношения конечных точек титрования, близкого к 3, можно сделать вывод, что в данном растворе электролита гидролиз LiPF_6 остановился на второй ступени.

Результаты определения содержания воды в электролитах Dian Shi показали, что оно не превышает норму в 30 ppm.

Скорость гидролиза [9] в значительной степени зависит от температуры, поэтому определение содержания свободной кислоты в электролитах компании Dian Shi Industries Ltd проводили при 0°C. Значения содержания HF в растворе электролита TC-EDM01 разных партий поставок варьировались в пределах от 18.8 до 31.0 ppm, например: в партии 1 варьировались от 18.8 до 23.0 ppm, в партии 2 – от 24.0 до 31.0 ppm, в партии 3 – от 21.0 до 27.7 ppm, в партии 4 – от 21.0 до 28.0 ppm.

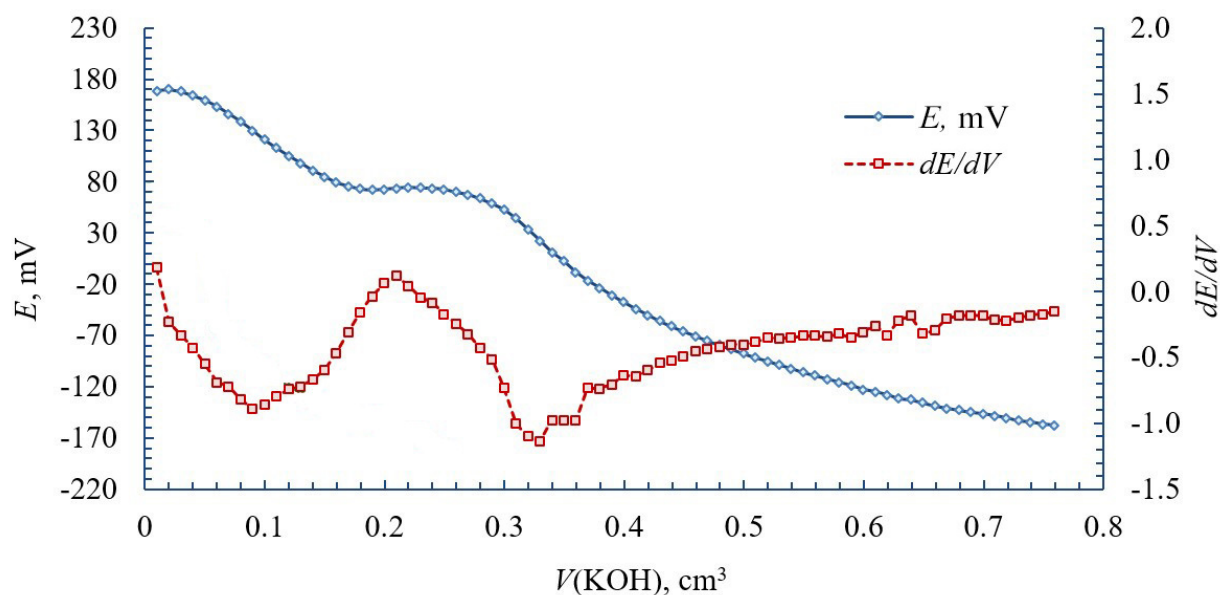


Рис. 3. Кривая кислотно-основного титрования раствора электролита TC-EDM01. $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $C(\text{KOH}) = 7.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ (цвет онлайн)

Fig. 3. Acid-base titration curve of the electrolyte solution TC-EDM01. $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $C(\text{KOH}) = 7.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (color online)

Для идентификации компонентов, входящих в состав электролитов компании Dian Shi Industries Ltd, методом хромато-масс-спектрометрии был подробно изучен состав электролита.

Идентификацию зарегистрированных масс-спектров компонентов проводили с по-

мощью библиотеки масс-спектров NIST-05. Относительное содержание компонентов смеси (количественный анализ) вычисляли из соотношений площадей хроматографических пиков (метод простой нормировки).

Результаты анализа суммированы в табл. 1. Анализ показал, что в электролите

Таблица 1 / Table 1

Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа электролита TC-EDM01

The results of chromatography mass spectrometry of the electrolyte TC-EDM01

№ п/п	Компоненты	Количество, %	R_t , мин [10]
1	Фосфорил фторид ($\text{O}=\text{PF}_3$)	2.09	1.38
2	Вода	2.39	1.41
3	Диметилвый эфир карбоновой кислоты	22.86	2.22
4	Метил этиловый эфир карбоновой кислоты	44.10	3.14
5	1.3-диоксол-2-он (виниленкарбонат)	2.44	3.81
6	Пентановая кислота	0.94	6.39
7	1.3-диоксолан-2-он (этиленкарбонат)	21.60	7.72
8	Циклогексен	0.05	2.82
9	Гексаноил фторид	0.04	3.78
10	Циклопентанон	0.03	4.46
11	Толуол	0.02	4.04
12	Гептановая кислота	0.02	8.55
13	Дибутил фталат	0.01	20.54

полностью отсутствует пропилацетат (РА), а содержание этилметилкарбоната (ЕМС) более чем вдвое выше заявленного. Обнаруженные фосфорил фторид ($\text{O}=\text{PF}_3$) и вода образовались в ходе проведения анализа.

Отнесение пиков на хроматограммах (рис. 4) производили на основе свойств компонентов электролитов и результатов анализа электролитов на хромато-масс-спектрометре. Время выхода в минутах на хроматограммах составило для ДМС – 2.164, ЕМС – 2.293, ВС – 5.161 и для ЕС – 9.708 мин.

Из данных хроматографического анализа следует (табл. 2), что компонентный состав электролитов не соответствует спецификации компании Dian Shi. Ряд компонентов отсутствует (РА и, по крайней мере, две добавки).

Результаты определения плотности электролитов показали, что она несколько выше плотности, указанной в спецификации,

но находится в заданных пределах $1.232 \pm 0.015 \text{ г/см}^3$.

Температурная зависимость электропроводности носит линейный характер для всех исследуемых электролитов, например, для электролита партии 1 она подчиняется уравнению $\lambda = 0.1871 \cdot T + 6.434$, а для электролита TC-EDM01 вне зависимости от номера партии и времени хранения составляет при $+25^\circ\text{C}$ около $11.01 \pm 0.08 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Также были рассчитаны значения содержания твердых продуктов для сольватных комплексов различного состава гексафторфосфата лития с этиленкарбонатом. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Показано, что данный параметр в большей степени зависит от технологии производства.

Сравнение экспериментальных и расчетных данных показывает, что сольватное

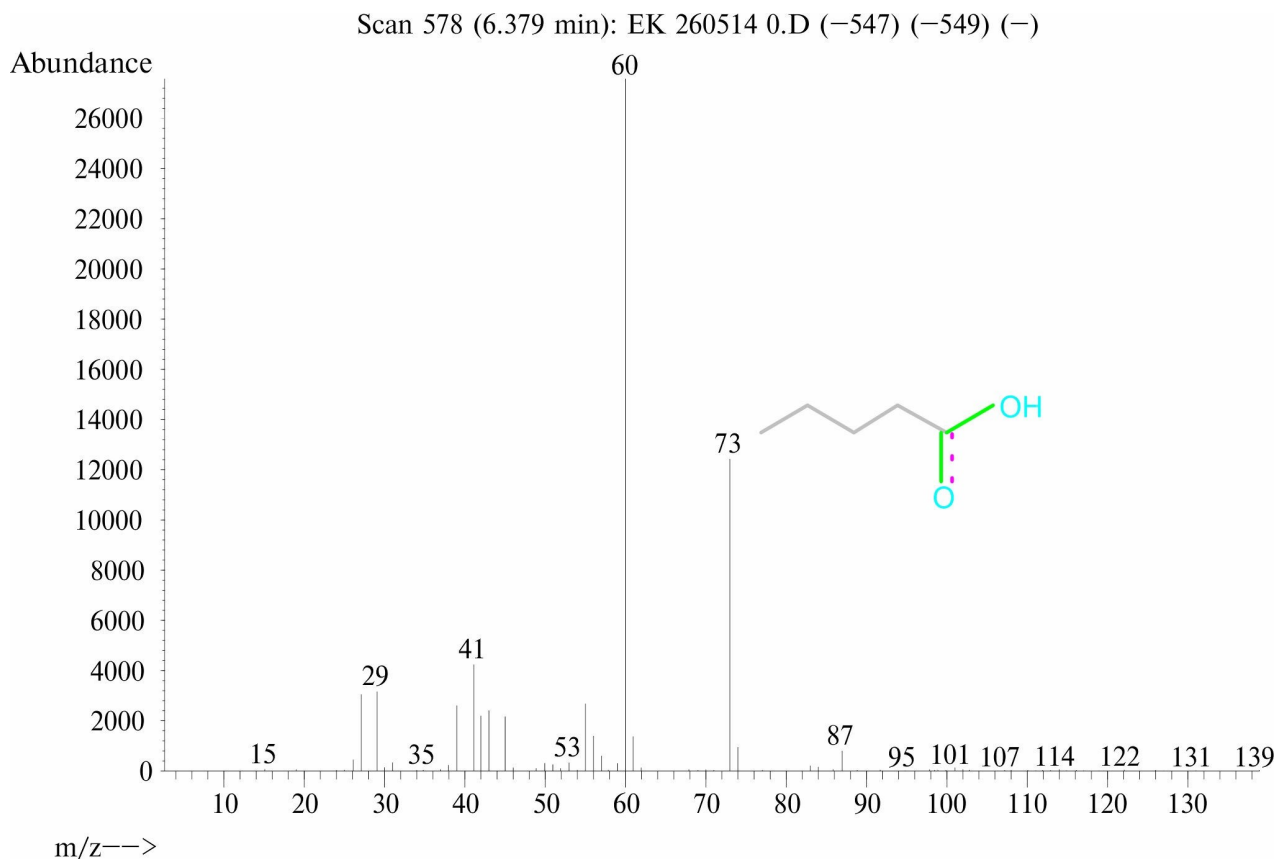


Рис. 4. Хроматограмма электролита TC-EDM01 (цвет онлайн)

Fig. 4. Chromatogram of the electrolyte TC-EDM01 (color online)

Таблица 2 / Table 2

Результаты газохроматографического анализа с учетом поправок на содержание твердого компонента, %
The results of gas chromatographic analysis adjusted for solid matter content, %

Партия электролита	Содержание компонента				
	основные компоненты				минорные компоненты
	DMC	EMC	EC	PA	VC
Норма	15.96–16.78	15.96–16.78	23.94–25.17	23.94–25.17	1.00–2.00
1	22.4	46.1	18.2	–	1.1
2	21.8	45.1	17.6	–	1.0
3	22.4	46.1	18.3	–	1.1
4	21.7	44.3	20.7	–	1.1
5	21.7	44.7	20.4	–	1.1

число иона лития по ЕС лежит в диапазоне от 3 до 4. Дробное значение сольватного числа может быть объяснено возможностью существования в твердой фазе сольватов различного состава.

Выделенные сольватные комплексы LiPF_6 были подвергнуты термогравиметрическому анализу. Полученные термограммы представлены на рис. 5.

Исходя из предполагаемой концентрации соли и механизма деструкции LiPF_6 , описываемого уравнением $\text{LiPF}_6(\text{s}) \rightarrow \text{LiF}(\text{s}) + \text{PF}_5(\text{g})\uparrow$ [9], была рассчитана ожидаемая зольность электролита. Полученные термограммы несколько отличаются от известных термограмм [9, 11].

Вероятно, этиленкарбонат, входящий в состав сольвата, увеличивает термоста-

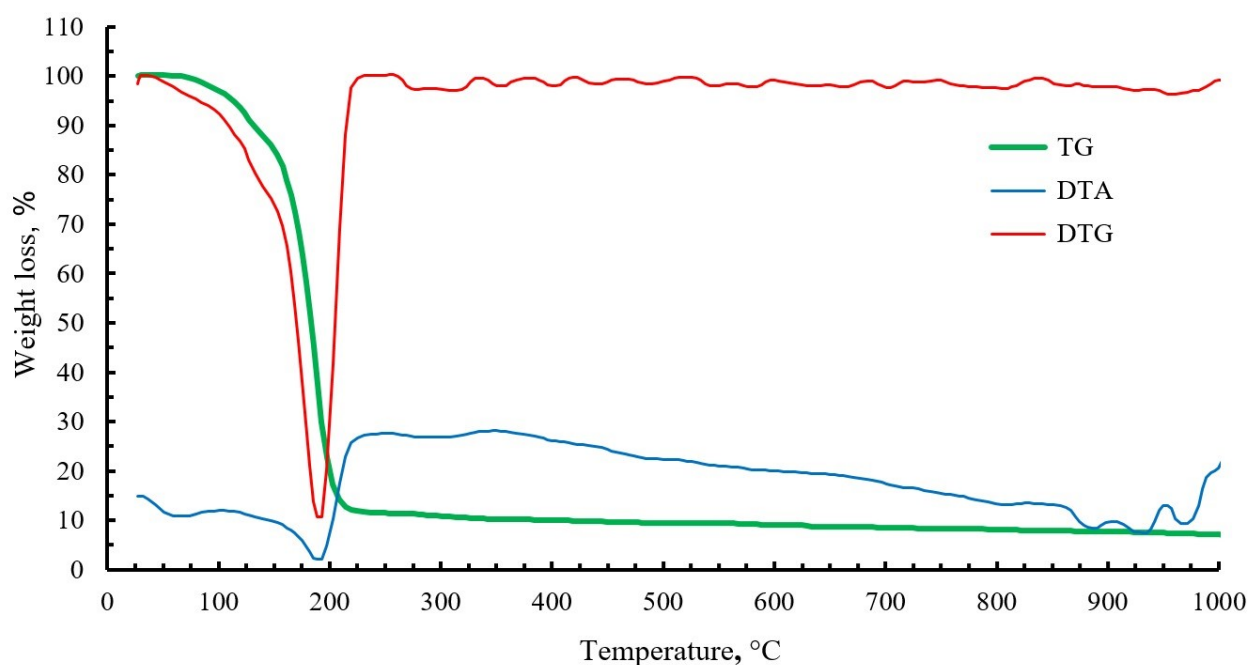


Рис. 5. Термограммы электролитов после испарения легколетучих компонентов. Тигель платиновый, открытого типа. Скорость нагрева 5°C/мин (цвет онлайн)

Fig. 5. Thermograms of the electrolytes after evaporation of volatile components. Platinum Crucible of the open type. Heating rate being 5°C/min (color online)

бильность гексафторфосфата лития. Более высокая, по сравнению с ожидаемой, зольность может быть объяснена тем, что при термодеструкции сольватного комплекса может образовываться либо смесь фторида и карбоната лития, либо карбонат лития.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при термодеструкции сольватного комплекса LiPF_6 с ЕС преимущественно образуется карбонат лития, содержание соли в электролите составляет $11.3 \pm 0.5\%$, а концентрация ионов лития – от 0.484 до 0.574%.

Электрохимическая устойчивость электролитов была оценена методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде. Скорость развертки потенциала составляла 100, 10 и 2 мВ/с. Полученные циклические вольтамперограммы представлены на рис. 6. Для всех электролитов диапазон электрохимической устойчивости составляет около 5.0 В.

Визуальный метод оценки цветности электролитов по Хазену не дает объективных результатов. Сравнение экспериментальных результатов со значениями цветности по шкале Хазена показывает, что ни одна из партий электролитов не соответствует технической спецификации компании Dian Shi.

Электропроводность и плотность всех партий электролитов соответствует требованиям спецификации компании Dian Shi Industries Ltd.

Исследования показали, что состав жидкофазной части электролита Dian Shi в существенной мере отличается от состава, заявленного компанией. В электролите полностью отсутствует РА, содержание ЕМС в среднем в 2.7 раз, а DMC в 1.5 раза выше, чем указано в спецификации. Также не обнаружено в составе электролита других функциональных добавок кроме VC.

Сводные данные по некоторым параметрам электролитов суммированы в табл. 3,

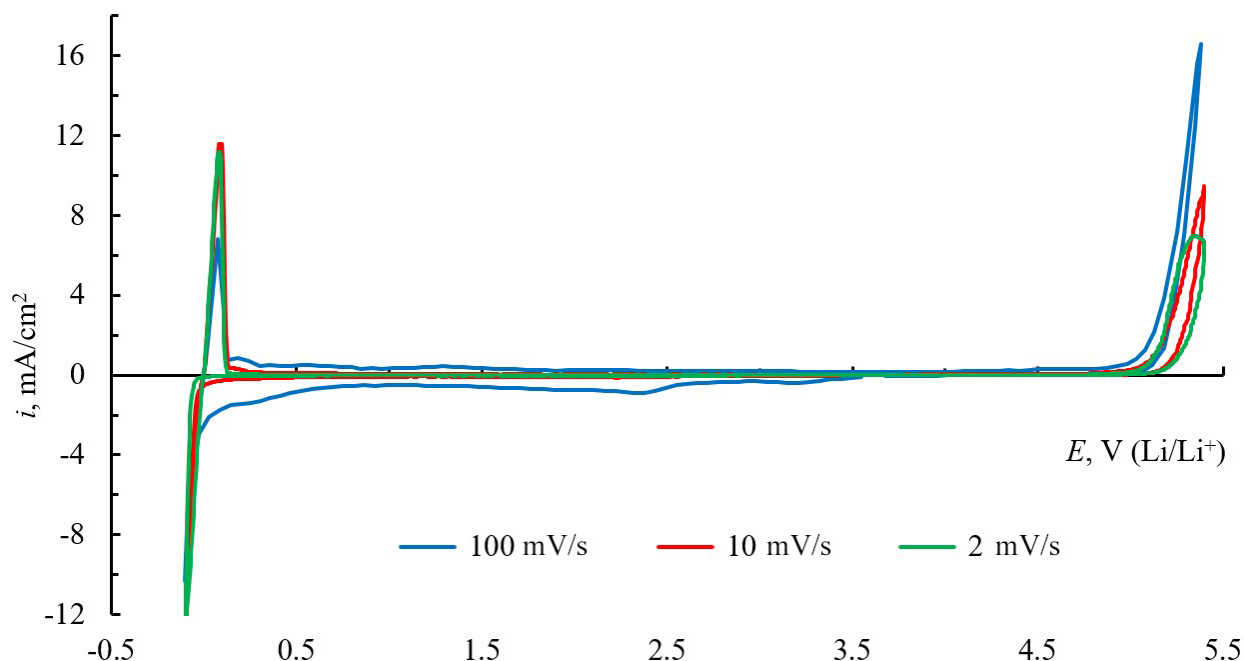


Рис. 6. Обзорные циклические вольтамперограммы электролита при различных скоростях развертки потенциала ($t = 25^\circ\text{C}$). Рабочий электрод – Pt ($S = 0.1 \text{ cm}^2$) (цвет онлайн)

Fig. 6. General cyclic voltammograms of the electrolyte at different potential sweep rates ($t = 25^\circ\text{C}$). The main electrode – Pt ($S = 0.1 \text{ cm}^2$) (color online)

Таблица 3 / Table 3

Сводные данные по составу и свойствам электролитов Dian Shi

Summary data on the composition and properties of the electrolytes produced by Dian Shi Industries Ltd.

Партия электролита	Содержание, ppm			Общая кислотность, ppm	ЦВА		Оптическая плотность при $\lambda = 455$ нм
	Воды	HPO ₂ F ₂	HF		V, В	I, mA/cm ²	
1	27 ± 3	–	21 ± 6	21 ± 6	2.32	0.881	0.085
2	2.1 ± 0.2	187 ± 13	128 ± 4	315 ± 15	2.33	0.596	0.150
3	20 ± 2	–	26 ± 5	26 ± 5	2.37	0.647	0.036
4	22 ± 3	–	24 ± 3	24 ± 3	2.37	0.855	0.050
5	25 ± 4	–	26 ± 5	26 ± 5	2.36	0.862	0.010

из которых видно, что ни одна из исследуемых партий «свежего» электролита не соответствует спецификации по содержанию воды и HF.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя результаты экспериментальных исследований, можно заключить, что ни одна из поставленных партий электролита марки TC-EDM01 (компания Dian Shi Industries Ltd) не соответствует всем требованиям спецификации компании-производителя. В пределах норм, установленных спецификацией, находятся лишь электропроводность, плотность и содержание соли.

Обращает на себя внимание существенное отличие состава жидкой части электролита от состава, указанного в спецификации. Во всех партиях электролитов полностью отсутствует РА. Содержание остальных компонентов существенно отличается от заявленных в спецификации поставщика.

Для использования того или иного электролита в производстве литий-железо-фосфатных аккумуляторов требуется осуществлять входной контроль качества электролита, включая содержание влаги и HF.

Ресурсные и температурные испытания показали, что характеристики литий-железо-фосфатного аккумулятора существенно зависят от времени хранения электролита, и оно не должно превышать 6–12 месяцев при нормально-климатических условиях в зависимости от исходного качества электролита.

Ресурс железо-фосфатного аккумулятора, модифицированного углеродом с применением нанотрубок в качестве токопроводящей добавки в составе электродов, составляет от 800 до 5000 циклов до снижения величины разрядной емкости при нормальных климатических условиях на 20% от номинальной в зависимости от состава электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ничуговский Г. Ф. Определение влажности химических веществ. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. 200 с.
2. Титриметрические методы анализа неводных растворов / под ред. В. Д. Безуглого. М. : Химия, 1986. 383 с.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М. : Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
4. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. М. : Химия, 1982. 256 с.
5. Terborg L., Nowak S., Passerini S., Winter M., Karst U., Haddad P. R., Nesterenko P. N. Ion chromatographic determination of hydrolysis products of hexafluorophosphate salts in aqueous solution // Anal. Chim. Acta. 2012. Vol. 714. P. 121–126. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2011.11.056>
6. Lekgoathi M. D. S., Vilakazi B. M., Wagener J. B., Le Roux J. P., Moolman D. Decomposition kinetics of anhydrous and moisture

exposed LiPF_6 salts by thermogravimetry // *J. Fluor. Chem.* 2013. Vol. 149. P. 53–56. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.02.011>

7. Kawamura T., Okada S., Yamaki J. Decomposition reaction of LiPF_6 -based electrolytes for lithium ion cells // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 156. P. 547–554. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.084>

8. Lux S. F., Lucas I. T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R. The mechanism of HF formation in LiPF_6 based organic carbonate electrolytes // *Electrochem. Commun.* 2012. Vol. 14. P. 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.026>

9. Reed W. Solutions in difluorophosphoric acid. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of philosophy in a department of Chemistry. University of British Columbia, January 1968.

10. Берлин А. Я. Техника лабораторных работ в органической химии. М. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1952. 287 с.

11. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск : Современная школа, 2005. 526 с.

12. Chen M., Wang X., Shu H., Yu R., Yang X., Huang W. Solvothermal Synthesis of Monodisperse Micro-Nanostructure Starfish-Like Porous LiFePO_4 as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 652. P. 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.221>

13. Liu Z., Lee J., Lindner H. Effects of conducting carbon on the electrochemical performance of LiCO_2 and LiMn_2O_4 cathodes // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 97–98. P. 361–365. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00549-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00549-3)

14. Чудинов Е. А. Литий-железо-фосфатный аккумулятор : монография. М. : Издательство «Перо», 2016. 83 с.

15. Чудинов Е. А. Литий-ионный аккумулятор : монография. М. : Издательство «Перо», 2014. 82 с.

16. Келлер М. В., Савенко А. Е. Оценка, наблюдение и обеспечение безопасности при термическом нагреве для литий-ионных аккумуляторов // Вестник Керченского государственного морского технологического университета. Серия : Морские технологии. 2023. № 1. С. 23–31.

17. Ярмоленко О. В., Юдина А. В., Игнатьев А. А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 155–195. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-16-4-155-195>, EDN: WEVYMR

18. Борисевич С. С., Евщик Е. Ю., Ильина М. Г., Хамитов Э. М., Мельникова Т. И., Рубцов Р. Ю., Бушкова О. В., Добровольский Ю. А. Алгоритм теоретической оценки электрохимической устойчивости электролитов литий-ионных аккумуляторов на примере LiBF_4 в смеси ЭК/ДМК // *Электрохимия*. 2022. Т. 58, № 11. С. 766–778. <https://doi.org/10.31857/S0424857022110044>, EDN: ADMUKQ

REFERENCES

1. Nichugovskiy G. F. *Opređenje vlazhnosti khimicheskikh veshchestv* [Determination of the humidity of chemicals]. Leningrad, Khimiya, 1977. 200 p. (in Russian).

2. *Titrimetricheskie metody analiza nevodnykh rastvorov. Pod red. V. D. Bezuglogo* [Bezuglyi V. D., ed. Titrimetric methods for the analysis of non-aqueous solutions]. Moscow, Khimiya, 1986. 383 p. (in Russian).

3. Weissberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A., Toops E. E. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. New York : Wiley, 1955. VII + 552 p. (Russ. ed.: Moscow, Izd-vo inostr. lit., 1958. 520 p.).

4. Kreshkov A. P. *Analiticheskaya khimiya nevodnykh rastvorov* [Analytical chemistry of non-aqueous solutions]. Moscow, Khimiya, 1982. 256 p. (in Russian).

5. Terborg L., Nowak S., Passerini S., Winter M., Karst U., Haddad P. R., Nesterenko P. N. Ion chromatographic determination of hydrolysis products of hexafluorophosphate salts in aqueous solution. *Anal. Chim. Acta*, 2012, vol. 714, pp. 121–126. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2011.11.056>

6. Lekgoathi M. D. S., Vilakazi B. M., Wagener J. B., Le Roux J. P., Moolman D. Decomposition kinetics of anhydrous and moisture exposed LiPF_6 salts by thermogravimetry. *J. Fluor. Chem.*, 2013, vol. 149, pp. 53–56. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.02.011>

7. Kawamura T., Okada S., Yamaki J. Decomposition reaction of LiPF_6 -based electrolytes for lithium ion cells. *J. Power Sources*, 2006, vol. 156, pp. 547–554. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.084>

8. Lux S. F., Lucas I. T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R. The mechanism of HF formation in LiPF_6 based organic carbonate electrolytes. *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 14, pp. 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.026>

9. Reed W. *Solutions in difluorophosphoric acid*. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of philosophy in a department of Chemistry. University of British Columbia, January 1968.

10. Berlin A. Ya. *Tekhnika laboratornykh rabot v organicheskoi khimii* [Laboratory technology of organic chemistry]. Moscow, Gosudarstvennoe nauchno-

tekhnicheskoe izdatel'stvo khimicheskoi literatury, 1952. 287 p. (in Russian).

11. Volkov A. I., Zharsky I. M. *Bol'shoi khimicheskii spravochnik* [Large Chemical Handbook]. Minsk, Sovremennaya shkola, 2005. 526 p. (in Russian).

12. Chen M., Wang X., Shu H., Yu R., Yang X., Huang W. Solvothermal Synthesis of Monodisperse Micro-Nanostructure Starfish-Like Porous LiFePO_4 as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 652, pp. 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.221>

13. Liu Z., Lee J., Lindner H. Effects of conducting carbon on the electrochemical performance of LiCO_2 and LiMn_2O_4 cathodes. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, pp. 361–365. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00549-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00549-3)

14. Chudinov E. A. *Litii-zhelezo-fosfatnyi akkumulyator: monografiya* [Lithium iron phosphate battery: Monograph]. Moscow, Pero, 2016. 83 p. (in Russian).

15. Chudinov E. A. *Litii-ionnyi akkumulyator: monografiya* [Lithium-ion battery: Monograph]. Moscow, Pero, 2014. 82 p. (in Russian).

16. Keller M. V., Savenko A. E. Assessment, monitoring and safety assurance during thermal heating of lithium-ion batteries. *Bulletin of the Kerch State Marine Technological University. Series: Marine Technologies*, 2023, no. 1, pp. 23–31 (in Russian).

17. Yarmolenko O. V., Yudina A. V., Ignatova A. A. The state-of-the-art and prospects for the development of electrolyte systems for lithium power sources. *Electrochemical Energetics*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 155–195 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-16-4-155-195>, EDN: WEVYMR

18. Borisevich S. S., Evshchik E. Yu., Il'ina M. G., Khamitov E. M., Mel'nikova T. I., Rubtsov R. Yu., Bushkova O. V., Dobrovol'skii Yu. A. Algorithm for Theoretical Assessment of the Electrochemical Stability of Electrolytes in Lithium-Ion Batteries by the Example of LiBF_4 in the EC/DMC Mixture. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2022, vol. 58, no. 11, pp. 766–778 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0424857022110044>, EDN: ADMUKQ

Поступила в редакцию 30.07.2025; одобрена после рецензирования 01.09.2025;
принята к публикации 10.09.2025; опубликована 30.09.2025

The article was submitted 30.07.2025; approved after reviewing 01.09.2025;
accepted for publication 10.09.2025; published 30.09.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 136–147

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 136–147

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-136-147>, EDN: XARINE

Научная статья

УДК 544.643

ЛИТИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ

А. М. Леонова¹, Н. М. Леонова¹, М. В. Лаптев², А. В. Суздальцев^{1,2✉}

¹Уральский федеральный университет

Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 28

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Россия, 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Леонова Анастасия Максимовна, аспирант, a.m.leonova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5900-7045>

Леонова Наталья Максимовна, аспирант, n.m.leonova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1016-8977>

Лаптев Михаил Вячеславович, научный сотрудник, m.laptev@ihite.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3338-0057>

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

Аннотация. Литий-ионные источники тока с улучшенными характеристиками все больше востребованы в различных сферах. Одними из наиболее активно изучаемых являются материалы на основе кремния, позволяющие повысить емкость анода. В настоящей работе продолжено изучение поведения тонкопленочных кремниевых анодов в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока в условиях ограничения зарядной емкости до 1000 и 4000 мА·ч/г. В качестве объектов исследований использованы образцы пленок кремния, электроосажденных на стеклоуглероде в потенциостатическом режиме из расплавленного электролита KI-KF-KCl-K₂SiF₆ с температурой 700°C. Отмечено, что ограничение зарядной емкости позволяет увеличить количество циклирований при сохранении относительно высокой разрядной емкости и повысить срок функционирования электроосажденных пленок кремния. При токе циклирования С/10 и ограничении зарядной емкости до 4000 мА·ч/г разрядная емкость образцов составила 3850–3930 мА·ч/г, а при токе циклирования 2С – до 3000 мА·ч/г.

Ключевые слова: литий-ионный источник тока, кремниевый анод, тонкая пленка, электроосаждение, литирование, емкость

Благодарности. Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2025-258 от 17.01.2025 (тема в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2025-0002).

Для цитирования: Леонова А. М., Леонова Н. М., Лаптев М. В., Суздальцев А. В. Литирование электроосажденных пленок кремния // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 136–147. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-136-147>, EDN: XARINE

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

Article

Lithiation of electrodeposited silicon films

A. M. Leonova¹, N. M. Leonova¹, M. V. Laptev², A. V. Suzdaltsev^{1,2✉}

¹Ural Federal University

28 Mira St., Ekaterinburg 620002, Russia

Institute of High Temperature Electrochemistry (IHTE), UB RAS

²20 Akademicheskaya St., Ekaterinburg 620137, Russia

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

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

Michael V. Laptev, m.laptev@ihite.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3338-0057>

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

Abstract. Lithium-ion batteries with improved performance are increasingly in demand in various fields. Silicon-based materials are one of the most actively studied materials, because they allow increasing the discharge

capacity of the anode. In this work, we continue studying the behavior of the thin-film silicon anodes inside the anode half-cell of a lithium-ion battery in the conditions of limited charge capacity to 1000 and 4000 mA·h/g. Samples of silicon films, electrodeposited from the molten KI-KF-KCl-K₂SiF₆ electrolyte with the temperature of 700°C on glassy carbon in the potentiostatic mode, were used as the objects of the research. It was noted that limiting the charge capacity makes it possible to increase the number of cycles maintaining a relatively high discharge capacity and to increase the operational life of the electrodeposited silicon films. Applying the C/10 cycling current and limiting the charge capacity to 4000 mA·h/g, the discharge capacity of the samples was 3850–3930 mA·h/g, and using the 2C cycling current it was up to 3000 mA·h/g.

Keywords: lithium-ion battery, silicon anode, thin film, electrodeposition, lithiation, capacity

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the agreement No. 075-03-2025-258 dated January 17, 2025 (the topic in unified state information system accounting research, development and technological works – FEUZ-2025-0002).

For citation: Leonova A. M., Leonova N. M., Laptev M. V., Suzdaltsev A. V. Lithiation of electrodeposited silicon films. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 136–147 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-136-147>, EDN: XARINE

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

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие портативных электронных устройств, электротранспортных средств и беспилотных аппаратов приводит к необходимости разработки новых источников энергии с повышенной удельной мощностью. Одним из широко распространенных и перспективных источников энергии являются литий-ионные аккумуляторы, в которых анодом выступает графит, а катодом – оксидные материалы, в частности литированная смесь оксидов никеля, марганца и кобальта [1–3].

В настоящее время ведется активный поиск электродных материалов, обеспечивающих улучшение эксплуатационных характеристик и срока службы, расширение диапазона температуры эксплуатации, а также повышение безопасности использования аккумуляторов [4–6]. Перспективными материалами анода выступают кремний, теоретическая емкость по литию которого составляет 4200 mA·ч/г [7], а также материалы и смеси на его основе [8–10]. Использование кремнийсодержащих смесей в качестве анодов представляется более реалистичным вариантом с точки зрения практической реализации вследствие значительного (до 300% [7–10]) объемного расширения элементарного кремния при литировании. С другой стороны, решение проблемы расширения кремния может быть связано с использованием

тонких пленок кремния, которые могут быть получены физическими методами [11] либо путем электроосаждения из расплавленных солей [12, 13].

В нашей предыдущей работе [14] было изучено поведение электроосажденной пленки кремния в ходе многократного литирования. Несмотря на показанную принципиальную возможность литирования кремниевой пленки до высоких емкостей (до теоретической и выше), было отмечено относительно быстрое снижение емкости вследствие деградации самой пленки и ее контакта со стеклоглеродной подложкой. Предполагаем, что скорость деградации пленки может быть снижена при ограничении зарядной емкости в ходе литирования.

Цель настоящей работы – изучение поведения электроосажденной пленки кремния при ее литировании в условиях ограничения зарядной емкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований. Для исследований были использованы пленки кремния, полученные на стеклоглеродной подложке при электролизе расплава KI-KF-KCl-K₂SiF₆ с температурой 700°C. Электроосаждение кремния из расплава KI-KF-KCl с добавкой 3.14 мас.% K₂SiF₆ было выполнено в потенциостатическом режиме в уста-

новке с атмосферой аргона, подробное описание которой приведено ранее в [15]. Параметры электроосаждения пленок приведены в табл. 1, а микрофотографии типичных образцов полученной кремниевой плен-

ки – на рис. 1. Из микрофотографий видно, что смещение потенциала электроосаждения в отрицательную сторону и повышение тока электролиза приводит к увеличению объема осадка и нарастанию на оса-

Таблица 1 / Table 1

Параметры и результаты электролиза расплава KI-KF-KCl с добавкой K_2SiF_6 . Температура 700°C , время электролиза 300 с

Parameters and results of electrolysis of molten KI-KF-KCl with K_2SiF_6 additive. The temperature is 700°C , the electrolysis time – 300 s

№	E , В	Ток по окончании электролиза, А	Цвет осадка	Сцепление с подложкой	Толщина пленки расчетная*, мкм	Масса пленки расчетная*, мг	Толщина пленки измеренная, мкм
1	-0.15	-0.053	Серый	Да	2.46	1.15	Нет данных
2	-0.20	-0.072	Серый	Да	3.33	1.57	3.88
3	-0.40	-0.105	Серый	Да	4.86	2.29	Нет данных
4	-0.50	-0.094	Темно-серый	Да	2.05	4.35	Нет данных

Примечание. *Оценка по закону Фарадея для величины тока по окончании электролиза при 100%-ном выходе по току.

Note. *The estimate of the current value is given according to Faraday's law at the end of electrolysis at 100% current efficiency.

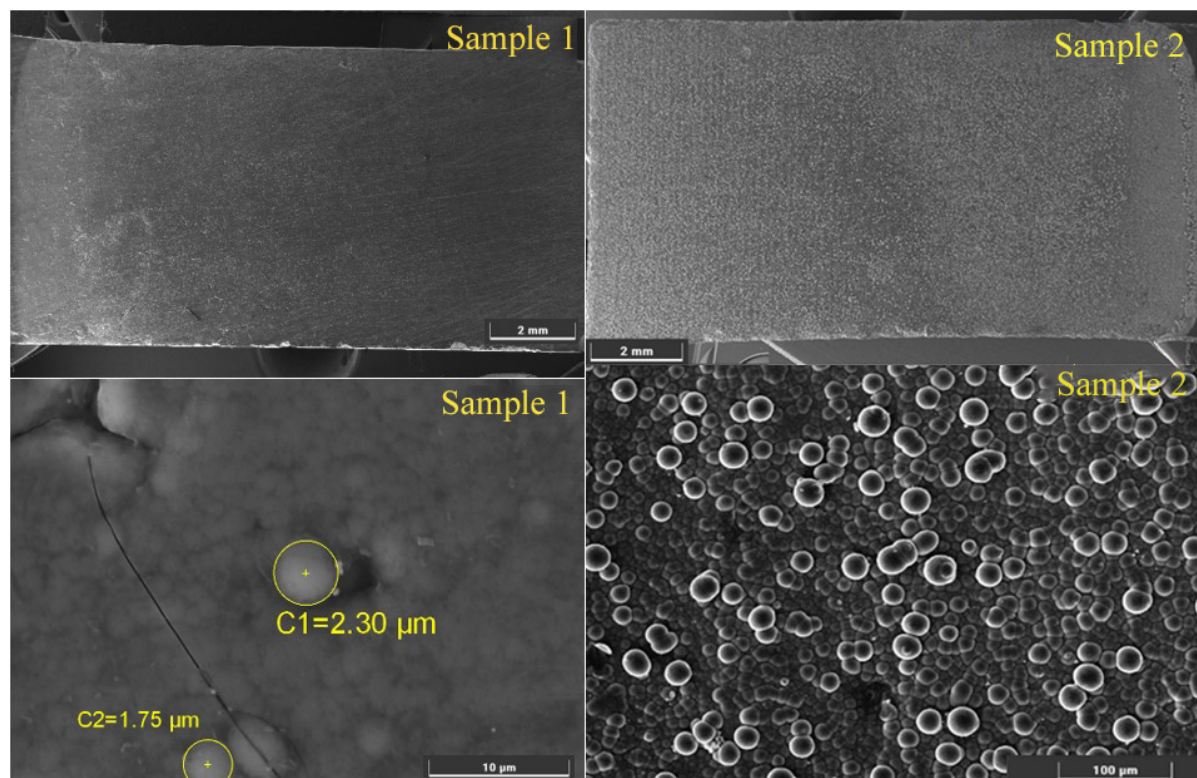


Рис. 1. Микрофотографии поверхности типичных образцов кремниевых пленок, полученных на стеклоуглероде при электролизе расплава KI-KF-KCl- K_2SiF_6 с температурой 700°C

Fig. 1. SEM-images of the surface of typical silicon film samples obtained on glassy carbon via electrolysis of molten KI-KF-KCl- K_2SiF_6 at the temperature of 700°C

жденной пленке сферолитных кремниевых зародышей.

По данным энергодисперсионного анализа на поверхности образцов до литирования присутствовало до 4–8 ат.% кислорода вследствие частичного окисления образцов при контакте с воздухом.

Электроосажденные пленки кремния на стеклоглереде использовали непосредственно в качестве анода на токоподводе в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока с литиевым противоэлектродом без дополнительной обработки.

Электрохимические исследования. Электрохимические характеристики образцов исследовали в 3-электродной ячейке, где в качестве противоэлектрода и электрода сравнения выступала литиевая фольга. Сборку проводили в перчаточном боксе (O_2 , $H_2O < 0.1$ ppm) в атмосфере аргона. Все электроды были разделены полипропиленовым сепаратором и плотно помещены в ячейку. В качестве электролита использовали 1М раствор $LiPF_6$ в смеси EC/DMC/DEC.

Электрохимические измерения и циклирование проводили с использованием потенциостата Zive-SP2 (WonATech, Республика Корея) и потенциостата-гальваностата Р-20Х8 (Electrochemical Instruments, Россия). Циклирование выполняли в гальваностатическом режиме при разных токах заряда/разряда в области потенциалов от 1.50 до 0.05 В (отн. потенциала Li/Li^+).

Изменение омического сопротивления измерительной цепи в ходе многократного литирования было изучено методом электрохимического импеданса при частотах от 50 кГц до 0.01 Гц при потенциале разомкнутой цепи.

Анализ морфологии пленки кремния. Морфологию и элементный состав кремниевой пленки до и после многократного литирования изучали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 (Tescan, Чешская республика) с детектором Xplore 30 EDS (Oxford, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические измерения. Зарядно-разрядные зависимости типичного образца тонкопленочного кремниевого анода (образец 1 в табл. 1) приведены на рис. 2. Они схожи с ранее полученными зависимостями для образцов кремнийсодержащих анодов [8–10], при этом наблюдается постепенное повышение разрядной емкости до 1284 мА·ч/г и не отмечено превышение теоретической емкости, как это было в предыдущей работе [14].

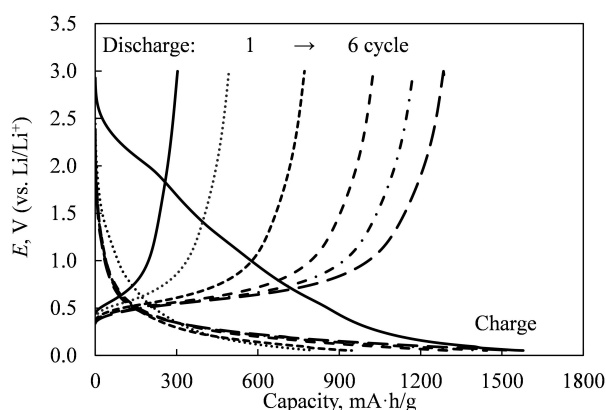


Рис. 2. Зарядно-разрядные зависимости первых 6 циклов литирования и делитирования при токе $C/10$ для типичного образца тонкопленочного кремниевого анода

Fig. 2. Charge-discharge dependences of the first 6 cycles of lithiation and delithiation of a sample of thin-film silicon anode at a current of $C/10$

На рис. 3 приведены вольтамперные зависимости, характеризующие кинетику литирования и делитирования образцов кремниевых пленок в ходе первого, третьего и шестого цикла при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с. При первом сканировании для всех образцов наблюдаются катодные пики при потенциалах около 1.4 и 2.0 В, которые исчезают при дальнейшем сканировании.

Согласно [16, 17] эти пики могут быть связаны с необратимым разложением электролита и примесей в нем. При потенциале около 0.55 В наблюдается пик, который может быть связан с формированием слоя SEI на поверхности кремния. Активное литирование образцов наблюдается при потенциале отрицательнее 0.5 В аналогично, как

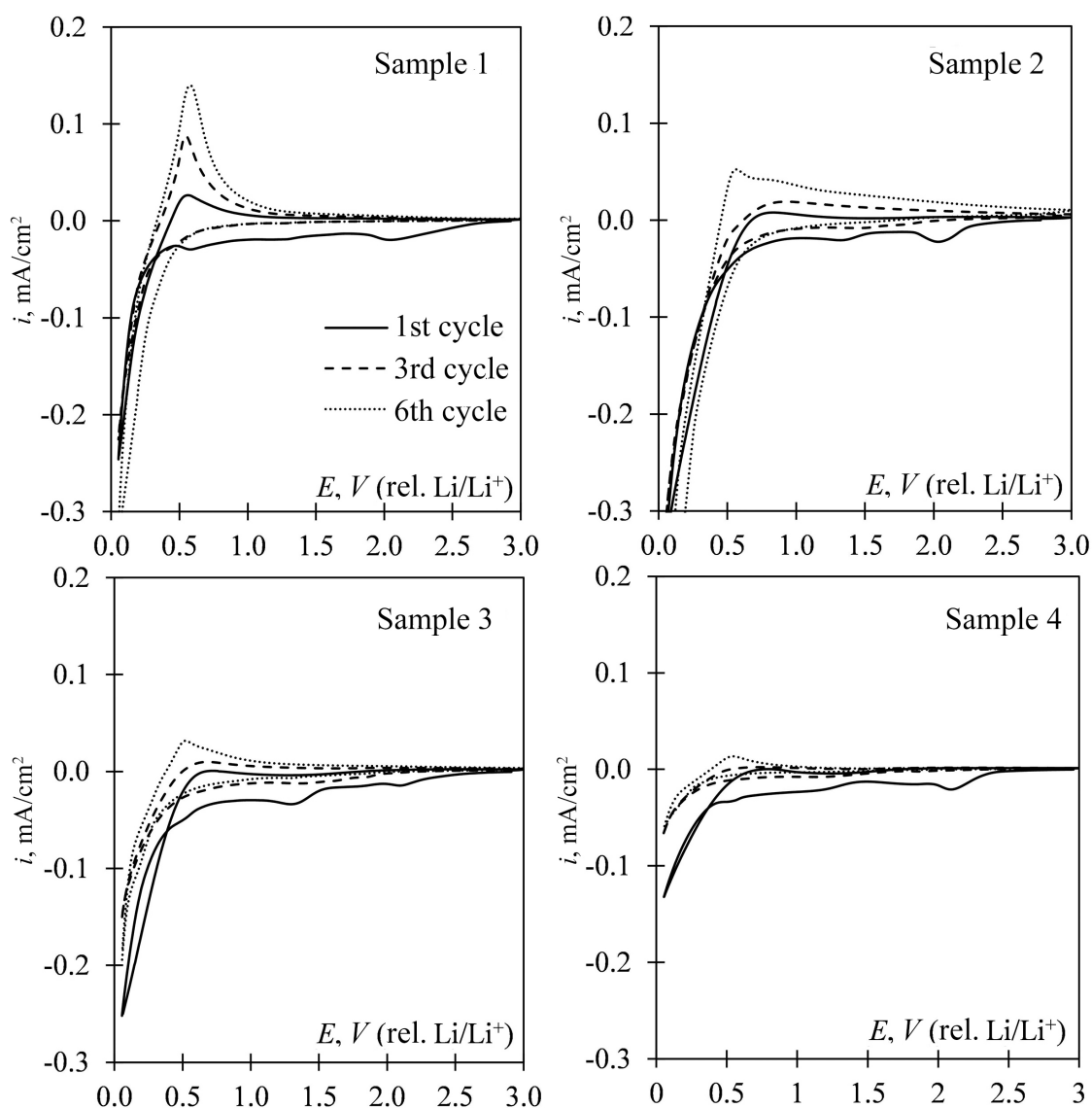


Рис. 3. Вольтамперные зависимости, полученные для образцов кремниевых анодов в ходе 1-го–6-го циклов литирования/делитирования при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с

Fig. 3. Voltammograms for the silicon anode samples during the 1–6 cycles of lithiation/delithiation at the potential sweep rate of 0.1 mV/s

это наблюдалось ранее для других кремний-содержащих анодов [9, 14, 18]. Особенностью вольтамперных зависимостей является формирование нуклеационной петли, указывающей на вероятное зарождение новой фазы (лития) на поверхности кремниевых пленок.

В табл. 2 приведены зарядная/разрядная емкость (З/Р), кулоновская эффективность (КЭ) всех образцов в течение первых шести циклов литирования/делитирования. Образцы демонстрируют низкие значе-

ния КЭ (2–19%) в ходе первого цикла, после чего ее значение, также как и значение разрядной емкости, постепенно возрастает, что вызвано постепенной активацией анодного материала и уменьшением доли побочных процессов образования слоя SEI, необратимого внедрения лития в кремний и стекло-углеродную подложку, а так же разложения электролита [18]. Для образца 1 (см. табл. 2) достигнуты наилучшие из исследованных образцов характеристики в течение первых ше-

Таблица 2 / Table 2

Зарядная/разрядная емкость (З/Р, мА·ч/г) и кулоновская эффективность (КЭ, %) в процессе литирования/делитирования образцов кремния

Charge/discharge capacity (Ch/D, mA·h/g) and Coulomb efficiency (CE, %) during the process of lithiation/delithiation of the silicon samples

№ цикла	Образец 1		Образец 2		Образец 3		Образец 4	
	З/Р	КЭ	З/Р	КЭ	З/Р	КЭ	З/Р	КЭ
1-й	1578/303	19	350/29	8	229/6	3	178/4	2
2-й	800/492	62	282/71	25	154/17	11	93/7	7
3-й	946/771	82	278/95	34	122/27	22	60/9	15
4-й	1301/1025	79	321/125	39	111/35	32	50/12	24
5-й	1444/1172	81	382/178	47	112/47	42	46/16	35
6-й	1544/1284	83	422/223	53	110/52	52	41/20	48

сти циклов. Разрядная емкость на 6-м цикле составила 1284 мА·ч/г, а кулоновская эффективность – 83%.

На рис. 4 приведены зависимости изменения характеристик исследуемых образцов при их многократном циклировании током C/10 в условиях ограничения зарядной емкости до 1000 мА·ч/г. Для образца 1 разрядная емкость постепенно увеличивается и к 30-му циклу стабилизируется на значении около 600 мА·ч/г, при это кулоновская эффектив-

ность ограничивается значением 60%. Это указывает на формирование слоя SEI, обусловленное расширением кремния, растрескиванием и появлением активной для формирования SEI поверхности [18]. Ухудшение характеристик после 30-го цикла подтверждает это предположение.

Разрядная емкость и кулоновская эффективность образцов 2 и 3 повышались на протяжении 50 циклов: для образца 2 разрядная емкость увеличилась с 79

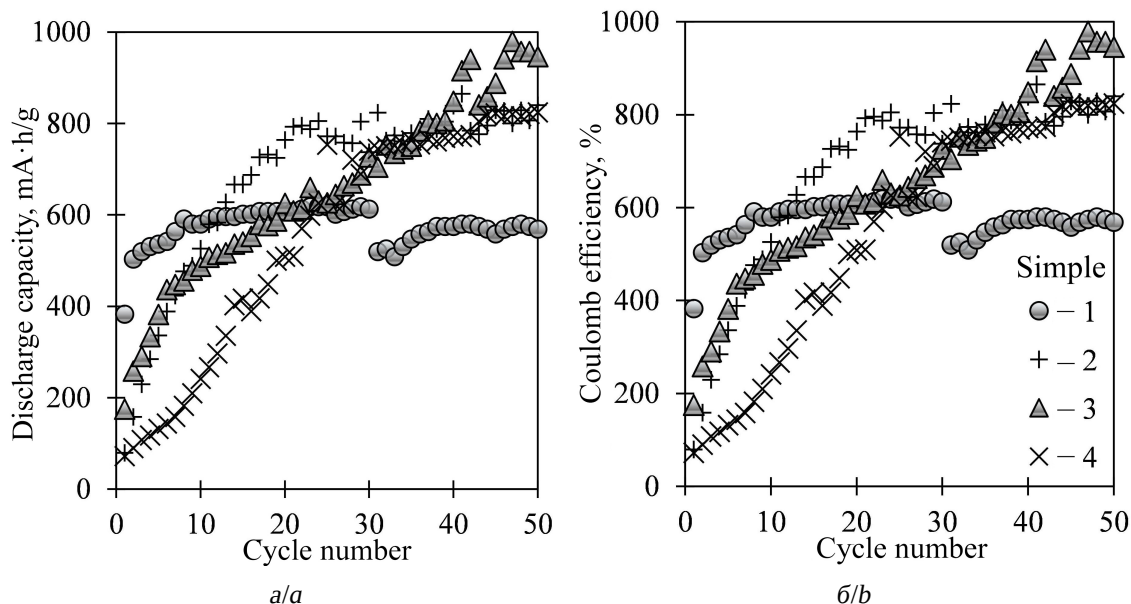


Рис. 4. Изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности образцов 1–4 при их циклировании током C/10 в условиях ограничения зарядной емкости до 1000 мА·ч/г

Fig. 4. The changes in the discharge capacity and Coulombic efficiency of the samples 1–4 during their cycling with C/10 current at the charging capacity of 1000 mA·h/g

до 840 мА·ч/г, кулоновская эффективность – с 8 до 84%, для образца 3 разрядная емкость – с 200 до 979 мА·ч/г, кулоновская эффективность – с 17 до 98% соответственно. При этом для образца 2 значение разрядной емкости стабилизировалось на значении около 840 мА·ч/г и практически не менялось после 20-го цикла. Полученные результаты указывают на постепенную активацию кремния.

Для образцов 2 и 3 было выполнено литирование/делитирование разными то-

ками при ограничении зарядной емкости до 4000 мА·ч/г. Из результатов, представленных на рис. 5, видно, что при циклировании образца 2 током С наблюдается увеличение его разрядной емкости до 3850 мА·ч/г и кулоновской эффективности (СЕ) до 95%. При циклировании током 2С наблюдается снижение разрядной емкости до 3300 мА·ч/г, при этом кулоновская эффективность в среднем возрастает до 98–100%. Для образца 3 при циклировании токами С и 2С разрядная емкость составила 2390 и 980 мА·ч/г соответ-

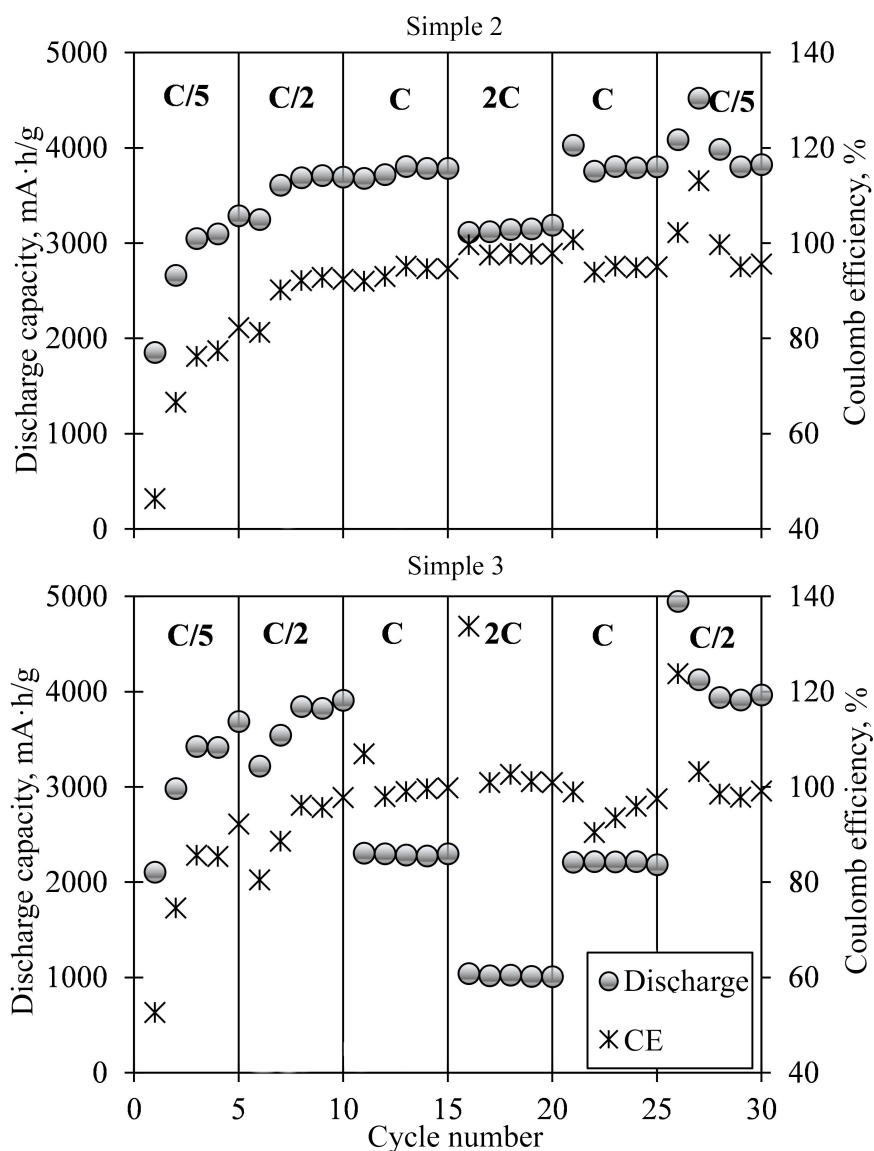


Рис. 5. Характеристики образцов 2 и 3 при их циклировании разными токами

Fig. 5. Characteristics of the samples 2 and 3 during their cycling with different currents

ственно. При этом кулоновская эффективность варьируется от 95 до 105%.

При последующем циклировании образцов 2 и 3 малыми токами, емкостные характеристики восстанавливаются без потерь, при этом кулоновская эффективность для образца 2 составила около 95%, а для образца 3 – около 100%.

Образцы 2 и 3 демонстрируют схожие характеристики при циклировании токами

C/5 и C/2. Их разрядная емкость при токе C/2 достигает 3730 и 3930 мА·ч/г соответственно.

Наряду с изучением кинетики литирования и циклированием, было изучено изменение омического сопротивления анодов. На рис. 6 приведены графики Найквиста для образцов 2 и 3 до измерений, после 6-го и 50-го циклов литирования/делитирования. На качественном уровне можно сде-

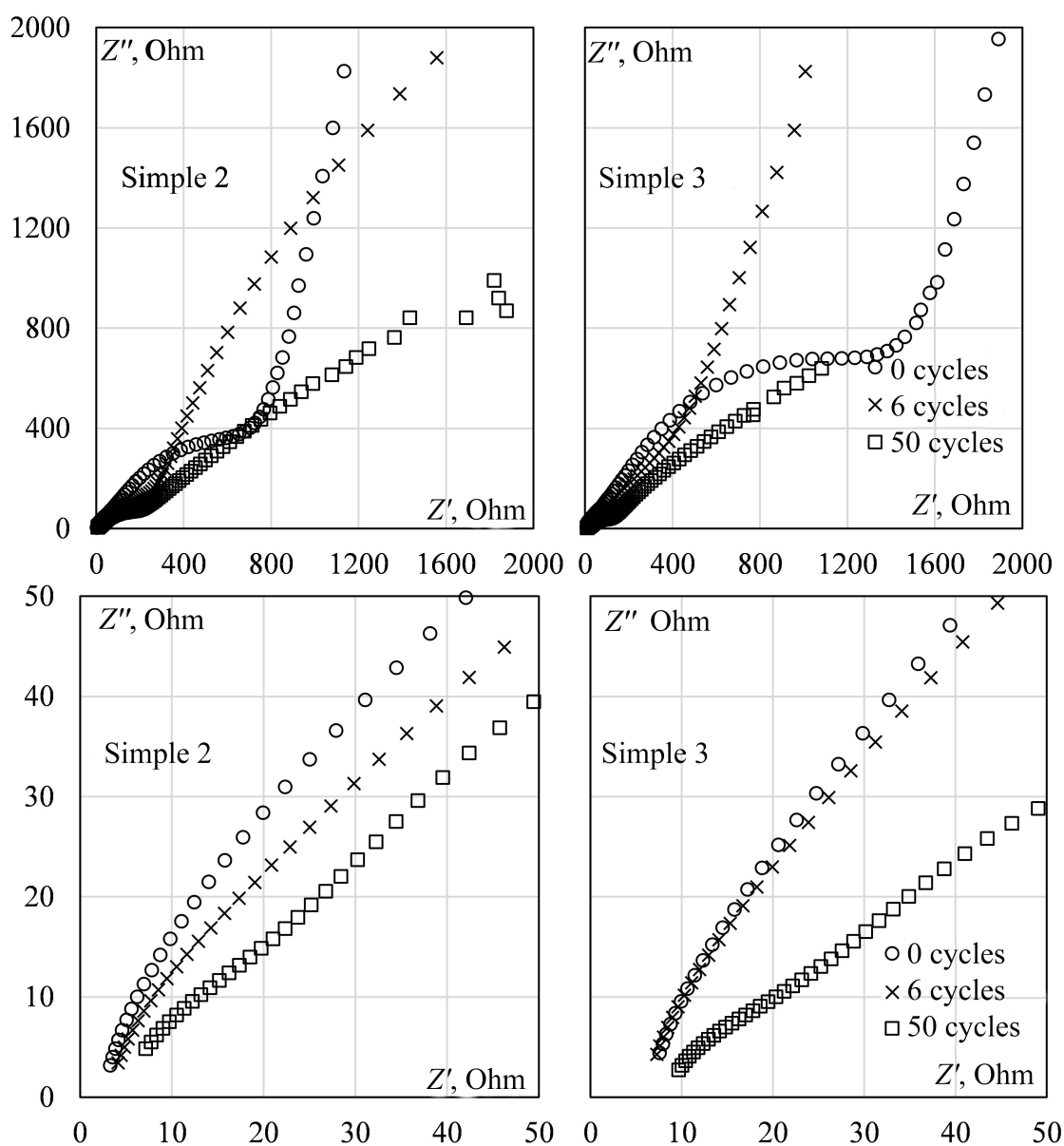


Рис. 6. Графики Найквиста для образцов кремниевых анодов до (верх) и после циклирований (низ)

Fig. 6. Nyquist plots for the silicon anode after the first (formation) cycle (top) and after testing with different currents (bottom)

лать предположение, что омическое сопротивление и сопротивление переноса заряда постепенно повышаются (увеличение сопротивления при значении $Z'' = 0$ Ом и уменьшение радиуса полуокружности, соответствующей разряду) в ходе циклирования, что указывает на деградацию анодного материала и прогрессивное формирование SEI. Более точные выводы будут сделаны в дальнейшем, в том числе, на основании обработки результатов и расчета параметров цепи.

На рис. 7 приведены микрофотографии образца 1 кремниевой пленки после многократного литирования (более 150 циклирования при разном токе заряда). На поверхности образца наблюдаются отслоения кремниевого материала от подложки, указывающее на объемное расширение кремния и недостаточную его адгезию к стеклоуглеродной подложке. По данным энергодисперсионного спектрального анализа помимо кремния на отдельных участках поверхности присутствуют кислород (до 2.3 ат.%) и фтор (до 29.4 ат.%). Очевидно, что наличие фтора свидетельствует о разложении LiPF_6 в электролите на LiF и HF [19].

Таким образом, результаты в целом воспроизводят ранее отмеченные наблюдения [14]. При этом ограничение зарядной ем-

кости ожидаемо позволило увеличить количество циклирования при сохранении относительно высокой разрядной емкости и повысить срок функционирования электроосажденных пленок кремния. Следовательно, актуальным представляется дальнейшее исследование путей повышения эксплуатационных характеристик электроосажденных кремниевых пленок в составе литий-ионного источника тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического циклирования и электрохимического импеданса изучено поведение электроосажденных на стеклоуглероде пленок кремния толщиной от 2.5 до 4.9 мкм в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока.

Отмечено, что литирование кремниевых образцов начинается в области потенциалов отрицательнее 0.5 В относительно литиевого электрода, что связано с образованием соединений Li-Si переменного состава. Также показана вероятность разряда элементарного лития на поверхности кремниевых пленок, обусловленного замедленной диффузией лития в объем кремниевой пленки.

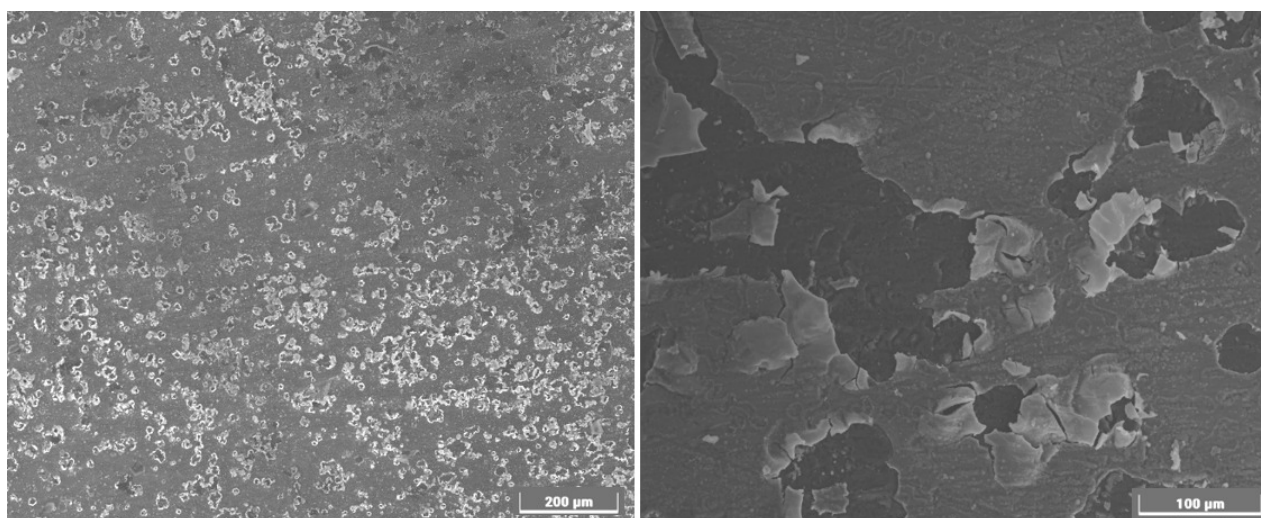


Рис. 7. Микрофотографии поверхности образца 1 кремниевой пленки на стеклоуглероде после многократного циклирования

Fig. 7. SEM-images of the surface of the silicon film sample 1 on glassy carbon after multiple cycling

Эксперименты по многократному литированию/делитированию образцов кремниевых пленок током C/10 выполнены с ограничением зарядной емкости сначала до 1000, а затем до 4000 мА·ч/г. Показано, что в этих условиях разрядная емкость и кулоновская эффективность исследуемого процесса постепенно увеличиваются до 840–980 мА·ч/г и до 84–98% соответственно, после чего значения стабилизируются. При повышении зарядной емкости отмечается аналогичная ситуация. В ходе циклирования разрядная емкость и кулоновская эффективность достигают 3850–3930 и 96–98% соответственно.

Циклирование высокими токами (до 2C) приводит к снижению разрядной емкости до значений от 1000 до 3000 мА·ч/г в зависимости от исследуемого образца, при этом дальнейшее циклирование током C/10 приводит к восстановлению значений разрядной емкости.

На основании измерений и испытаний показана постепенная деградация кремниевых пленок, скорость которой может быть снижена за счет выбора зарядной емкости, материала подложки, а также при использовании композитных тонкопленочных анодов на основе кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М. Проблемы оптимизации соотношения активных масс в электродах литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 2. С. 68–72. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>
2. Савина А. А., Боев А. О., Орлова Е. Д., Морозов А. В., Абакумов А. М. Никель – ключевой элемент энергетики будущего // Успехи химии. 2023. Т. 92, № 7. Номер статьи RCR5086. <https://doi.org/10.59761/RCR5086>
3. Журавлев В. Д., Щеколдин С. И., Андрюшин С. Е., Шерстобитова Е. А., Нефедова К. В., Бушкова О. В. Электрохимические характеристики и фазовый состав литиймарганцевой шпинели с избытком лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 3. С. 157–170. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>
4. Захарова Г. С., Фаттахова З. А., Трофимов А. А. Гидротермально-микроволновой синтез композита MnO/C в присутствии аскорбиновой кислоты // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69, № 12. С. 1785–1795. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120116>
5. Братков И. В., Иванов А. Д., Колчин А. Д., Савицкий И. А. Получение композиционного анодного материала «сферический графит – SnO_2 » // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2025, Т. 68, вып. 1. С. 55–62. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20256801.7099>
6. Zhang Y., Wei Zh., Batuk M., Hadermann J., Filatov A., Chang J., Han H., Abakumov A., Dikarev E. Lithium-rich, oxygen-deficient spinel obtained through low-temperature decomposition of heterometallic molecular precursor // Energy Materials. 2025. Vol. 5. Art. 500063. <https://doi.org/10.20517/energymater.2024.213>
7. Galashev A. Y. Molecular dynamic study of the applicability of silicene lithium ion battery anodes: A review // Electrochemical Materials and Technologies. 2023. Vol. 2. Art. 20232012. <https://doi.org/10.15826/elmattech.2023.2.012>
8. Zhang Zh., Wu Y., Mo Z., Lei X., Xie X., Xue X., Qin H., Jiang H. Research progress of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries // RSC Advances. 2025. Vol. 15. Art. 10731. <https://doi.org/10.1039/d5ra01268f>
9. Korchun A. V., Evshchik E. Yu., Baskakov S. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Influence of a binder on the electrochemical behaviour of Si/RGO composite as negative electrode material for Li-ion batteries // Chimica Techno Acta. 2020. Vol. 7. P. 259–268. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21>
10. Леонова Н. М., Леонова А. М., Баширов О. А., Лебедев А. С., Трофимов А. А., Суздальцев А. В. Аноды на основе C/SiC для литий-ионных источников тока // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, вып. 1. С. 41–50. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-41-50>, EDN: ZFLYPF
11. Заворин А. В., Мосеев С. И., Столярова С. Г., Окотруб А. В., Кузнецов В. Л. Использование композитов на основе МУНТ и Si в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах // Сибирский физический журнал. 2023. Т. 18, № 2. С. 66–75. <https://doi.org/10.25205/2541-9447-2023-18-2-66-75>
12. Yasuda K., Nohira T. Electrochemical production of silicon // High Temperature Materials and Processes. 2022. Vol. 41. P. 247–278. <https://doi.org/10.1515/htmp-2022-0033>
13. Salah M., Murphy P., Hall C., Francis C., Kerr R., Fabretto M. Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review // J. Power Sources. 2019. Vol. 414. P. 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.068>
14. Леонова А. М., Леонова Н. М., Суздальцев А. В. Поведение электроосажденной пленки крем-

ния на стеклоуглероде при литировании и дели-
тировании // Электрохимическая энергетика. 2024.
Т. 24, вып. 3. С. 150–160. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-150-160>, EDN: ZPMQZQ

15. Laptev M. V., Isakov A. V., Grishenkova O. V., Vorob'ev A. S., Khudorozhkova A. O., Akashev L. A., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // Journal of the Electrochemical Society. 2020. Vol. 167. Art. 042506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7aec>

16. Sethuraman V. A., Srinivasan V., Newman J. Analysis of electrochemical lithiation and delithiation kinetics in silicon // Journal of the Electrochemical Society. 2013. Vol. 160. P. A394–A403. <https://doi.org/10.1149/2.008303jes>

17. Domi Y., Usui H., Sakaguchi H. Analysis of the interfacial reaction between Si-based anodes and electrolytes in Li-ion batteries // Chemical Communications. 2024. Vol. 60. Art. 12986. <https://doi.org/10.1039/d4cc04134h>

18. Liu B., Luo M., Wang Z., Passolano Ch., Shaw L. On the specific capacity and cycle stability of Si@void@C anodes: Effects of particle size and charge/discharge protocol // Batteries. 2022. Vol. 8. Art. 10. <https://doi.org/10.3390/batteries8100154>

19. Lux S. F., Lucas I. T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R. The mechanism of HF formation in LiPF_6 based organic carbonate electrolytes // Electrochemistry Communications. 2011. Vol. 14. P. 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.026>

REFERENCES

1. Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M. The active materials ratio in electrodes of lithiumion batteries: Optimisation problems. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 68–72 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>

2. Savina A. A., Boev A. O., Orlova E. D., Morozov A. V., Abakumov A. M. Nickel as a key element in the future energy. *Russian Chemical Reviews*, 2023, vol. 92, art. RCR5086. <https://doi.org/10.59761/RCR5086>

3. Zhuravlev V. D., Shchekoldin S. I., Andrjushin S. E., Sherstobitova E. A., Nefedova K. V., Bushkova O. V. Electrochemical characteristics and phase composition of lithium manganese oxide spinel with excess lithium $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 157–170 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>

4. Zakharova G. S., Fattakhova Z. A., Trofimov A. A. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of MnO/C composite in the presence of ascorbic acid. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2024, vol. 69, pp. 1844–1852. <https://doi.org/10.1134/S0036023624602903>

5. Bratkov I. V., Ivanov A. D., Kolchin A. D., Savitskiy I. A. Obtaining a composite material “spherical graphite– SnO_2 ”. *ChemChemTech* [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.], 2025. vol. 68, no. 1, pp. 55–62 (in Russian). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20256801.7099>

6. Zhang Y., Wei Zh., Batuk M., Hadermann J., Filatov A., Chang J., Han H., Abakumov A., Dikarev E. Lithium-rich, oxygen-deficient spinel obtained through low-temperature decomposition of heterometallic molecular precursor. *Energy Materials*, 2025, vol. 5, art. 500063. <https://doi.org/10.20517/energymater.2024.213>

7. Galashev A. Y. Molecular dynamic study of the applicability of silicene lithium ion battery anodes:

A review. *Electrochemical Materials and Technologies*, 2023, vol. 2, art. 20232012. <https://doi.org/10.15826/elmattech.2023.2.012>

8. Zhang Zh., Wu Y., Mo Z., Lei X., Xie X., Xue X., Qin H., Jiang H. Research progress of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 2025, vol. 15, art. 10731. <https://doi.org/10.1039/d5ra01268f>

9. Korchun A. V., Evshchik E. Yu., Baskakov S. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Influence of a binder on the electrochemical behaviour of Si/RGO composite as negative electrode material for Li-ion batteries. *Chimica Techno Acta*, 2020, vol. 7, pp. 259–268. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21>

10. Leonova N. M., Leonova A. M., Bashirov O. A., Lebedev A. S., Trofimov A. A., Suzdaltsev A. V. C/SiC-based anodes 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>, EDN: ZFLYPF

11. Zavorin A. V., Moseenkov S. I., Stolyarova S. G., Okotrub A. V., Kuznetsov V. L. Investigation of composites based on MWCNTs and Si as an anode material in lithium-ion batteries. *Siberian Journal of Physics*, 2023, vol. 18, no. 2, pp. 66–75 (in Russian). <https://doi.org/10.25205/2541-9447-2023-18-2-66-75>

12. Yasuda K., Nohira T. Electrochemical production of silicon. *High Temperature Materials and Processes*, 2022, vol. 41, pp. 247–278. <https://doi.org/10.1515/htmp-2022-0033>

13. Salah M., Murphy P., Hall C., Francis C., Kerr R., Fabretto M. Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review. *J. Power Sources*, 2019, vol. 414, pp. 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.068>

14. Leonova A. M., Leonova N. M., Suzdaltsev A. V. Behavior of electrodeposited silicon film on glassy carbon during lithiation and delithiation. *Electro-*

chemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 150–160 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-150-160>, EDN: ZPMQZQ

15. Laptev M. V., Isakov A. V., Grishenkova O. V., Vorob'ev A. S., Khudorozhkova A. O., Akashev L. A., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, art. 042506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7aec>

16. Sethuraman V. A., Srinivasan V., Newman J. Analysis of electrochemical lithiation and delithiation kinetics in silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, pp. A394–A403. <https://doi.org/10.1149/2.008303jes>

17. Domi Y., Usui H., Sakaguchi H. Analysis of the interfacial reaction between Si-based anodes and electrolytes in Li-ion batteries. *Chemical Communications*, 2024, vol. 60, art. 12986. <https://doi.org/10.1039/d4cc04134h>

18. Liu B., Luo M., Wang Z., Passolano Ch., Shaw L. On the specific capacity and cycle stability of Si@void@C anodes: Effects of particle size and charge/discharge protocol. *Batteries*, 2022, vol. 8, art. 10. <https://doi.org/10.3390/batteries8100154>

19. Lux S. F., Lucas I. T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R. The mechanism of HF formation in LiPF_6 based organic carbonate electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 2011, vol. 14, pp. 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.026>

Поступила в редакцию 07.08.2025; одобрена после рецензирования 03.09.2025; принята к публикации 10.09.2025; опубликована 30.09.2025

The article was submitted 07.08.2025; approved after reviewing 03.09.2025; accepted for publication 10.09.2025; published 30.09.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 148–160

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 148–160

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-148-160>, EDN: YSFGDF

Научная статья

УДК 541.135:544.6

**КАТАЛИЗАТОРЫ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОЧЕВИНОЙ,
ФТАЛОЦИАНИНАМИ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И ПАЛЛАДИЕМ**

**К. Ю. Виноградов¹, В. М. Давыдов¹, Е. О. Токранова¹, Р. В. Шафигулин^{1✉},
С. В. Востриков^{1,2}, А. В. Буланова¹**

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева

Россия, 443086, г. Самара, Московское шоссе, д. 34

²Самарский государственный технический университет

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

Виноградов Кирилл Юрьевич, учебный мастер кафедры физической химии и хроматографии, winyur@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5576-6247>

Давыдов Владислав Михайлович, студент химического факультета, лаборант кафедры физической химии и хроматографии, vdavydov937@gmail.com

Токранова Елена Олеговна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии, fileona@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0568-1509>

Шафигулин Роман Владимирович, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической химии и хроматографии, shafiro@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9981-1249>

Востриков Сергей Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий кафедрой газопереработки, водородных и специальных технологий, vosser@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1102-473X>

Буланова Анджела Владимировна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии и хроматографии, av.bul@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6243-8444>

Аннотация. Синтезированы и исследованы катализаторы восстановления кислорода в щелочном электролите на основе многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных мочевиной, фталоцианинами железа, кобальта и палладием. Проведены физико-химические исследования поверхности синтезированных материалов методами порометрии, КР-спектроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Наибольшую площадь поверхности имеет катализатор, допированный фталоцианинами металлов (MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd). Можно предположить, что наличие высокой удельной поверхности у этого катализатора связано с образованием новых слоёв иерархического углерода на поверхности нанотрубок при процессе высокотемпературного пиролиза. Установлено, что фталоцианины металлов являются допантами азота в структуру углеродных нанотрубок. Изучены электрокаталитические свойства синтезированных катализаторов в реакции восстановления кислорода вольтамперометрическим методом.

Ключевые слова: электровосстановление кислорода, катализаторы электровосстановления кислорода, щелочные топливные элементы, углеродные нанотрубки

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00063, <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>

Для цитирования: Виноградов К. Ю., Давыдов В. М., Токранова Е. О., Шафигулин Р. В., Востриков С. В., Буланова А. В. Катализаторы электровосстановления кислорода в щелочной среде на основе углеродных нанотрубок, модифицированных мочевиной, фталоцианинами железа, кобальта и палладием // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 148–160. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-148-160>, EDN: YSFGDF

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

Article

Catalysts for oxygen electroreduction in alkaline medium based on carbon nanotubes modified with urea and phthalocyanines of iron, cobalt and palladium

K. Yu. Vinogradov¹, V. M. Davydov¹, E. O. Tokranova¹, R. V. Shafigulin^{1✉}, S. V. Vostrikov^{1,2}, A. V. Bulanova¹

¹ Samara National Research University
34 Moskovskoe shosse, Samara 443086, Russia

² Samara State Technical University
244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia

Kirill Yu. Vinogradov, winyur@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5576-6247>

Vladislav M. Davydov, vdavydov937@gmail.com

Elena O. Tokranova, fileona@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0568-1509>

Roman V. Shafigulin, shafiro@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9981-1249>

Sergei V. Vostrikov, vossier@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1102-473X>

Andzhela V. Bulanova, av.bul@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6243-8444>

Abstract. Catalysts for oxygen reduction in the alkaline electrolyte based on multi-walled carbon nanotubes modified with urea and phthalocyanines of iron, cobalt and palladium were synthesized and studied. Physicochemical studies of the surface of the synthesized materials were carried out using porosimetry, Raman spectroscopy, X-ray phase analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. The catalyst doped with metal phthalocyanines (MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd) has the largest surface area. It can be assumed that the high specific surface area of this catalyst is obtained due to the formation of new layers of hierarchical carbon on the surface of the nanotubes during high-temperature pyrolysis. It was established that metal phthalocyanines are nitrogen dopants in the structure of carbon nanotubes. The electrocatalytic properties of the synthesized catalysts in the oxygen reduction reaction were studied using the voltammetric method.

Keywords: oxygen electroreduction, oxygen electroreduction catalysts, alkaline fuel cells, carbon nanotubes

Acknowledgments. The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 23-73-00063, <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>.

For citation: Vinogradov K. Yu., Davydov V. M., Tokranova E. O., Shafigulin R. V., Vostrikov S. V., Bulanova A. V. Catalysts for oxygen electroreduction in alkaline medium based on carbon nanotubes modified with urea and phthalocyanines of iron, cobalt and palladium. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 148–160 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-148-160>, EDN: YSFGDF

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

ВВЕДЕНИЕ

Развитие альтернативной энергетики вносит весомый вклад в уровень жизни человека. Наиболее перспективной разновидностью альтернативных источников энергии являются топливные элементы (ТЭ). Топливные элементы, работающие на водороде, не выделяют вредных оксидов, но используемая в них реакция восстановления кислорода (РВК) характеризуется медленной кинетикой, поэтому необходимо использовать катализаторы. В промышленности для решения этой проблемы используют дорогой платиновый катализатор. Для более широкого использования ТЭ в быту и промышленности необходима разработка высокоэффективных неплатиновых катализаторов РВК.

Одним из подходов к повышению активности катализатора является создание дефектов на поверхности носителя [1]. Основные типы дефектов: дефекты, индуцирован-

ные неметаллами (модифицированные гетероатомами); внутренние дефекты; дефекты, индуцированные атомарными видами металлов/координированные дефекты (комплексы металл-макроцикл с различными координационными средами) [2].

Углеродные материалы, в частности, углеродные нанотрубки (УНТ), являются наиболее предпочтительным носителем для катализаторов РВК. Их легко модифицировать, создавая дефекты атомов углерода, особенно при модификации их гетероатомами, такими как N, B, S, P и др. [3–6]. Модифицирование азотом УНТ используется исследователями наиболее часто, так как азот может эффективно воздействовать на электронную и кристаллическую структуру углерода. При модифицировании атомами азота происходит увеличение химической стойкости, полярности поверхности и электропроводности. Принято считать, что существуют четыре типа атома азота: пиридиновый азот, пирроль-

ный азот, четвертичный азот и пиридин-N-оксид [7]. Модифицированные азотом атомы углерода способствуют протеканию РВК за счёт улучшения сорбции кислорода [8].

В качестве активных центров катализатора также могут быть металлы [9–11]. Однако внедрить в структуру углеродного носителя атомы металла проблематично; это не происходит потому, что атомы металла не могут образовывать прочных связей с атомами углерода. Решением данной проблемы может стать образование комплексов металл-макроцикл с различными координационными средами. В последнее время в качестве источника азота и модифицирующих поверхность УНТ металлов привлекают к себе внимание фталоцианины (Pc) и порфирины металлов [12–14]. Эти структуры представляют собой макроциклы с металлическими центрами, такими как Fe, Co, Cu, Mn и Ni, связанными с двумя пиридиновыми и двумя пиррольными атомами азота. В работе [15] авторы показали, что CoPc, CuPc и NiPc способствуют протеканию двухэлектронного процесса РВК, в то время как FePc и MnPc обеспечивают высвобождение четырёх электронов.

Настоящее исследование заключалось в поиске эффективных неплатиновых электрокатализаторов РВК для щелочных топливных элементов (ЩТЭ). Выбор носителя – углеродных нанотрубок (УНТ), обусловлен уникальными свойствами поверхности этих материалов – структурированностью и оптимальной пористостью. УНТ относительно легко допируются как металлами, так и неметаллами. После допирования поверхность УНТ обладает способностью взаимодействовать с участниками электрохимических реакций, образуя активные комплексы, и легко модифицируются. Обработку УНТ мочевиной проводили с целью выяснения способности этого соединения допировать азотом поверхность УНТ. В качестве модификаторов применяли фталоцианины железа и кобальта, которые также являются источником допирующего агента – азота, а также палладий. Были синтезированы катализато-

ры на основе многостенных УНТ (MWCNT), обработанных мочевиной и модифицированных палладием (MWCNT(Urea)_Pd) и MWCNT, обработанных мочевиной, модифицированных палладием и фталоцианинами (MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Носитель MWCNT(Urea) получали путём ультразвукового диспергирования в этаноле навесок MWCNT и мочевины в соотношении 1:1 по массе в течение 2 ч. Суспензию высушили при 95°C в течение 2 ч, затем полученный сухой остаток пиролизовали при 800°C в атмосфере аргона (время пиролиза 1 час, нагрев и охлаждение 5°/мин).

Для получения катализаторов MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd и MWCNT(Urea)_Pd точные массы углеродного носителя, хлорида палладия (II), фталоцианина железа (II) и фталоцианина кобальта (II) диспергировали в этаноле в течение 2 ч ультразвуковым диспергатором. Полученную суспензию сушили в муфельной печи при 90°C, а затем пиролизовали в течение 1 ч в атмосфере аргона при 800°C со скоростью нагрева 5°C/мин. Расчётное содержание каждого металла составляло 10%.

Для получения каталитических чернил навеску катализатора 0.01 г подвергали ультразвуковому диспергированию в 10 мл этанола с добавлением 50 мкл мембраны Nafion в течение 2 ч. Полученные чернила наносили на стеклоуглеродный электрод в расчёте 80 мкг/см² катализатора с последующей сушкой в муфельной печи при температуре 100°C.

КР-анализ проводили в режиме обратного рассеяния на микроамановском спектрометре Renishaw In Via (ZEISS, Германия), оснащённом детектором с устройством заряженной связи (CCD), ионным лазером ($\lambda = 532$ нм) и решёткой с разрешением 1800 линий/мм со спектральным разрешением 1 см⁻¹. Источник возбуждения фокусировался на пятно размером 2 мкм при мощности лазера от 1 до 5 МВт.

Текстурные характеристики синтезированных материалов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на порозиметре Autosorb iQ MP (Quantachrome, США). Измерение производили при 77 К. Удельная площадь поверхности была рассчитана по модели Брунауэра – Эммета – Тэллера (БЭТ).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре Aeris (Malvern Panalytical, Нидерланды) с источником $\text{CuK}\alpha$; скорость шага составляла $0.033^\circ/\text{с}$.

Рентгенофлуоресцентные исследования (РФЭС) проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с алюминиевым анодом, оснащенном монохроматическим источником рентгеновского излучения XM1000 ($\text{AlK}\alpha$ 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовался нейтрализатор заряда CN-10 с током излучения 2 мкА и энергией пучка 1 эВ. В качестве анализатора-детектора использовался Argus. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ с шагом развертки по шкале энергии связи 0.1 эВ. Колебания максимумов составляли 0.2 эВ. Спектрометр был откалиброван с использованием линейки $\text{Au}4f\ 7/2$ на 84.1 эВ. Давление в камере анализатора не превышало 10^{-9} мбар.

Активность полученных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода исследовали вольтамперометрическим методом. Для снятия вольтамперограмм использовали потенциостат-гальваностат с трехэлектродной электрохимической ячейкой. В качестве рабочего электрода использовали дисковый вращающийся стеклоглеродный электрод с нанесенным исследуемым катализатором. В качестве вспомогательного электрода (противоэлектрода) использовали платиновый электрод с большой площадью поверхности. Электродом сравнения являлся оксидно-ртутный электрод. В качестве электролита использовался 0.1М КОН, который барботировали кислородом в течение 30 мин перед началом вольтамперометрического ис-

следования. Электрохимический эксперимент проводили в режиме линейной вольтамперометрии при различных скоростях вращения дискового электрода в диапазоне от 500 до 2500 об/мин. Линейный диапазон потенциала составлял от 0.2 до -0.8 В. Скорость развертки потенциала 0.05 В/с. Для прохождения теста на коррозионную устойчивость применяли режим циклической вольтамперометрии в стационарном режиме. Диапазон циклирования потенциала от 0.6 до -0.8 В. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные характеристики синтезированных катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Полученные изотермы приведены на рис. 1.

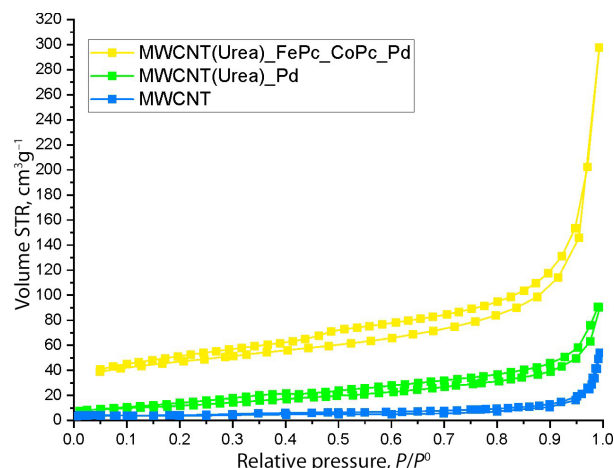


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для синтезированных катализаторов и носителя (цвет онлайн)

Fig. 1. Isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption for the synthesized catalysts and the support (color online)

Изотермы адсорбции-десорбции азота всех синтезированных катализаторов относятся к IV типу (классификация IUPAC), имеющих гистерезис типа H3 [16], что свидетельствует о наличии щелевидных пор. Все полученные катализаторы можно отнести к мезопористым материалам.

Полученные материалы характеризуются удельной площадью поверхности от 45

до $157 \text{ м}^2/\text{г}$ и диаметром пор $\sim 3\text{--}3.4 \text{ нм}$ (табл. 1).

Наибольшую площадь поверхности имеет катализатор, допированный фталоцианинами металлов (MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd). Наличие высокой удельной поверхности у этого катализатора связано с образованием новых слоёв иерархического углерода на поверхности нанотрубок при процессе высокотемпературного пиролиза. У катализатора MWCNT(Urea)_Pd отсутствуют микропоры.

Исследования методом КР-спектроскопии (рис. 2) показали наличие как упорядоченных, так и аморфных участков на поверхности синтезированных материалов. Результаты КР-спектрометрии полученных материалов приведены в табл. 2.

На чистых MWCNT четко видны характерные для углеродных материалов пики: пик неупорядоченного углерода ($\sim 1336 \text{ см}^{-1}$ – D -полоса), пик графитированного углерода ($\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ – G -полоса) и пик $2D$ ($\sim 2690 \text{ см}^{-1}$), являющийся гармоникой второго порядка для D полосы и представляющий дефекты в последовательности укладки слоев [17]. Спектры синтезированных катализаторов содержат пик D_2 (1620 см^{-1}) в виде плеча пика G . В спектрах MWCNT, допированных фталоцианинами железа и кобальта, более выражены пики D_3 (1500 см^{-1}) и D_4 (1200 см^{-1}). Пики D_2 , D_3 и D_4 (см. рис. 2) обычно указывают на наличие аморфной фракции, фрагментов поверхностных графеновых слоёв MWCNT (D_3 и D_4), дефектов упаковки (D_3) и небольших графеновых кластеров (D_2) [17]. По сравнению с исходным MWCNT, полученные катализаторы

имеют несколько смещённые D и G пики. Это, по-видимому, связано с образованием новых слоёв иерархического углерода в результате пиролиза. Отношение I_G/I_D сильно снижается при допировании фталоцианинами металлов (см. табл. 2), и увеличивается интенсивность пиков неупорядоченного углерода. Таким образом, модифицирование MWCNT фталоцианинами металлов приводит к увеличению количества дефектов на их поверхности, что может способствовать увеличению эффективности катализатора в РВК.

Фазовый состав катализаторов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА). На рис. 3 приведены дифрактограммы синтезированных катализаторов. В табл. 3 представлены дифракционные данные по всем синтезированным катализаторам.

Дифрактограммы катализаторов содержат характерные пики $C(002)$ ($2\theta = 26.2\text{--}26.4^\circ$), характеризующие графитированный углерод. В катализаторе MWCNT(Urea)_Pd палладий представлен в виде металлической фазы. У катализатора MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd палладий присутствует в виде сплава (интерметаллида) с кобальтом. Железо в катализаторе MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd находится в виде Fe_3O_4 .

Спектральные характеристики, полученные методом РФЭС, представлены на рис. 4, 5.

Согласно результатам РФЭС-спектрального анализа, в катализаторе MWCNT(Urea)_Pd не содержится азот, что свидетельствует об отсутствии допирова-

Таблица 1 / Table 1

Текстуальные характеристики синтезированных материалов
Textural characteristics of the synthesized materials

Образец	Площадь поверхности $S_{\text{вет}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объём пор, V_p , $\text{см}^3/\text{г}$		Диаметр пор D_p , нм
		Общий	Микропор	
MWCNT	15	0.079	0.004	3.400
MWCNT(Urea)_Pd	45	0.129	0.000	2.973
MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd	157	0.408	0.035	3.396

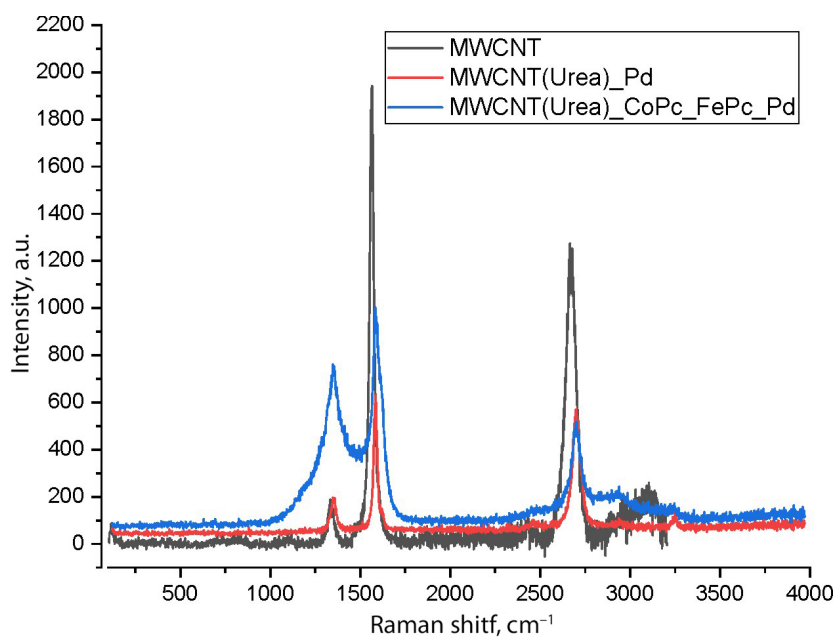


Рис. 2. КР-спектр синтезированных катализаторов и носителя (цвет онлайн)

Fig. 2. Raman spectrum of the synthesized catalysts and the support (color online)

Таблица 2 / Table 2

Результаты КР-спектроскопии синтезированных катализаторов и носителя

Results of Raman spectroscopy of the synthesized catalysts and the support

Название	D, cm^{-1}	G, cm^{-1}	$2D, \text{cm}^{-1}$	I_D	I_G	I_{2D}	I_G/I_D	I_{2D}/I_G
MWCNT	1336	1565	2666	187	1942	1273	10.38	0.655
MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd	1356	1583	2705	298	646	496	2.17	0.768
MWCNT(Urea)_Pd	1349	1583	2698	195	629	569	3.23	0.905

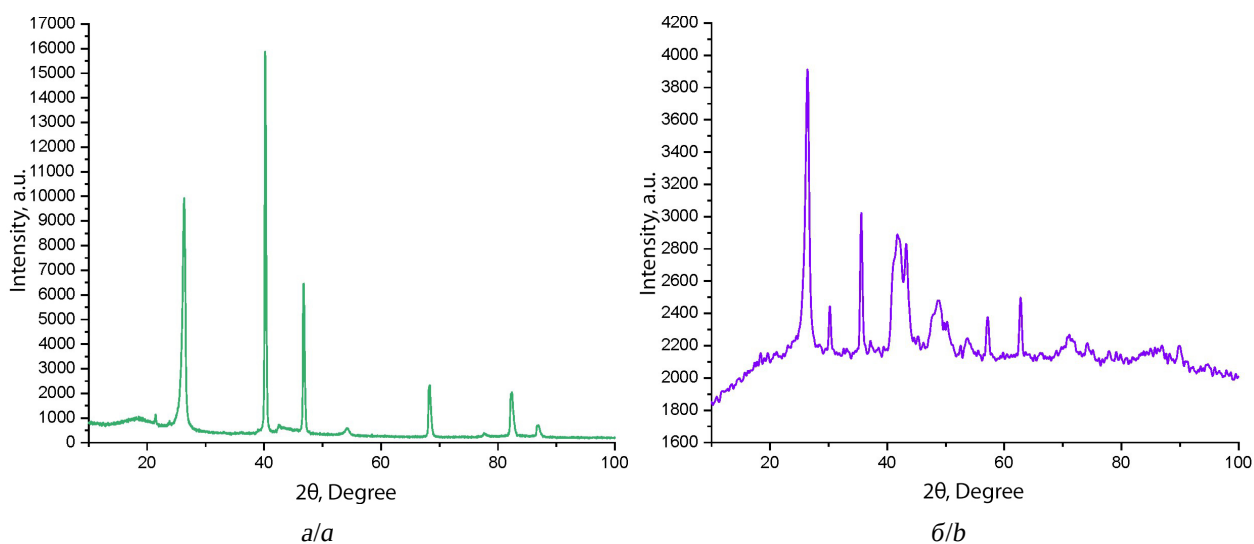


Рис. 3. РФА-дифрактограммы синтезированных катализаторов: *a* – MWCNT(Urea)_Pd, *б* – MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd (цвет онлайн)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the synthesized catalysts: *a* – MWCNT(Urea)_Pd, *b* – MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd (color online)

Таблица 3 / Table 3

Характеристики пиков на полученных дифрактограммах и идентифицированные фазы в синтезированных материалах

Characteristics of the peaks in the obtained diffraction patterns and the identified phases in the synthesized materials

Название	Пик	Фаза	Референс	Литература
MWCNT(Urea)_Pd	26.2	C (002)	26	[18]
	40.2	Pd(111)	40.1	[19]
	46.8	Pd(200)	46.7	[19]
	68.4	Pd(220)	68.1	[19]
	82.4	Pd(311)	82.1	[19]
	86.9	Pd(222)	86.6	[19]
MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd	26.4	C (002)	26	[18]
	30.2	Fe ₃ O ₄ (220)	30.1	[20]
	35.6	Fe ₃ O ₄ (311)	35.8	[20]
	41.8	CoPd(111)	41.7	[21]
	43.2	Fe ₃ O ₄ (400)	43.1	[20]
	48.8	CoPd(200)	48.5	[21]
	57.2	Fe ₃ O ₄ (511)	57.3	[20]
	62.8	Fe ₃ O ₄ (440)	63.0	[20]
	71.1	CoPd(220)	71.0	[21]

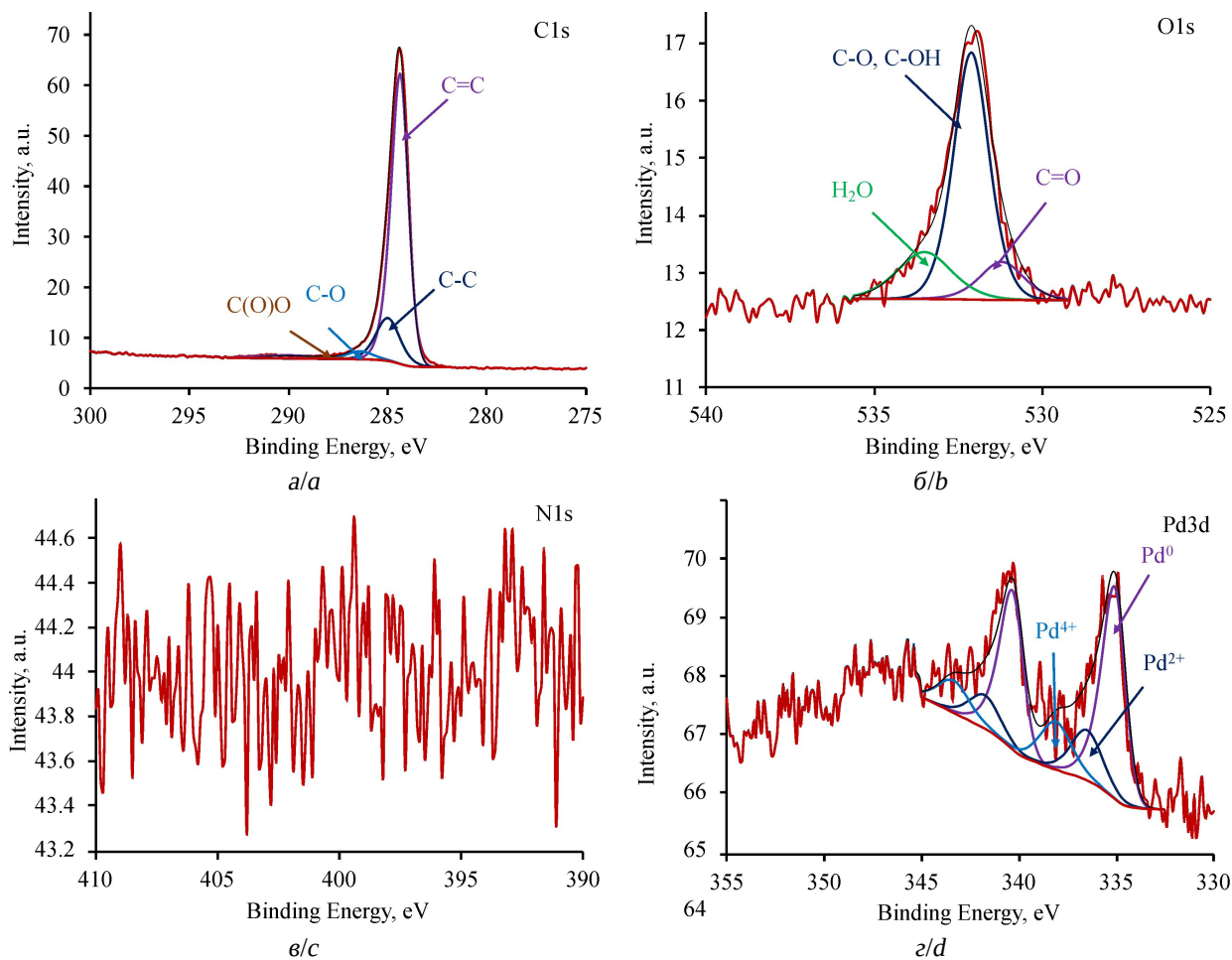


Рис. 4. РФЭС-спектр MWCNT(Urea)_Pd: а – С, б – О, в – N, г – Pd (цвет онлайн)

Fig. 4. XPS spectrum of MWCNT(Urea)_Pd: a – C, b – O, c – N, d – Pd (color online)

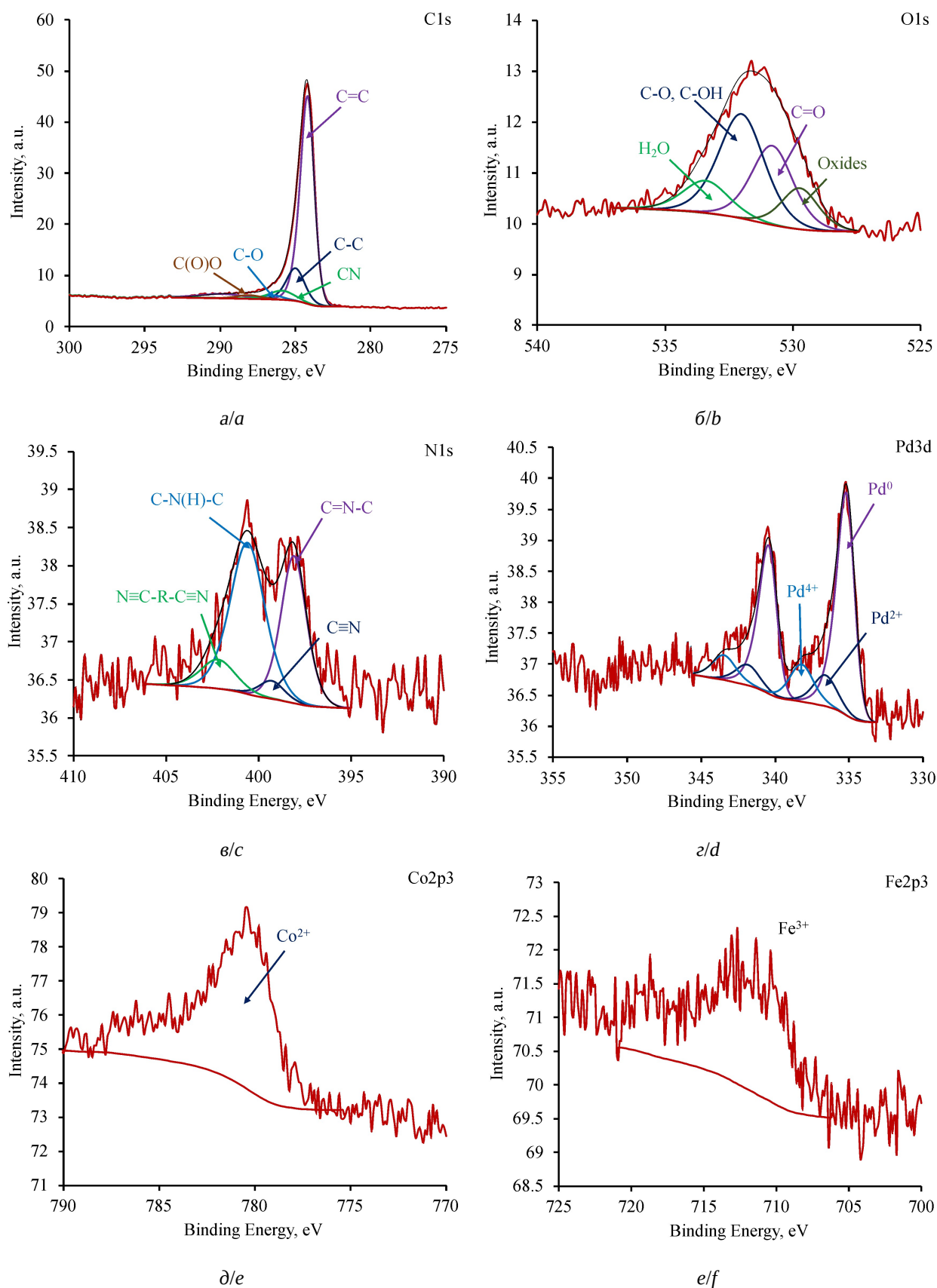


Рис. 5. РФЭС-спектр MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd: а – С, б – О, в – N, г – Pd, д – Co, е – Fe (цвет онлайн)

Fig. 5. XPS spectrum of MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd: a – C, b – O, c – N, d – Pd, e – Co, f – Fe (color online)

ния углеродного материала при совместном пиролизе с мочевиной. Катализатор MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd, напротив, содержит пиридиновые и пиррольные азоты, считающиеся наиболее активными в реакции восстановления кислорода. Отсутствие азота на поверхности MWCNT при обработке их мочевиной может быть вызвано низкой термической стабильностью мочевины. Фталоцианины металлов обладают высокой термической стабильностью и могут обеспечить допирование MWCNT азотом.

Результаты РФЭС-исследования представлены в табл. 4.

Результаты РФЭС подтверждают данные КР-спектроскопии о наименьшей упорядоченности MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd.

Для синтезированных катализаторов и коммерческого платинового катализатора (Pt/C) были получены линейные вольтамперограммы (ЛВА) при скорости вращения электрода 1000 об/мин (рис. 6). Были рассчитаны электрохимические характеристики РВК (рис. 7): потенциал полуволны, начальный потенциал и предельная плотность тока.

Катализатор MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd показывает относительно высокую каталитическую активность, демонстрируя большие потенциал полуволны ($E_{1/2} \approx -0.17$ В) и начальный потенциал ($E_{\text{onset}} \approx -0.09$ В).

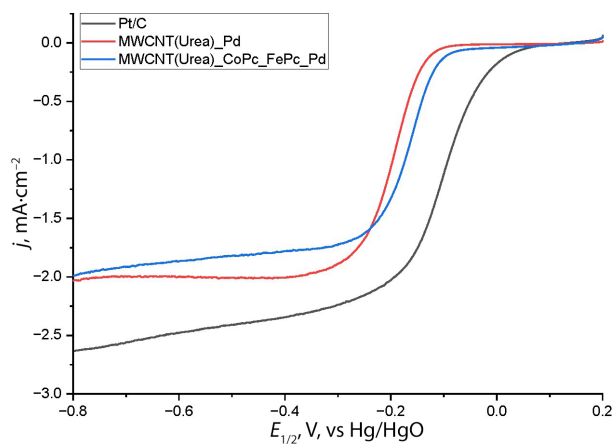


Рис. 6. Линейные вольтамперограммы синтезированных электрокатализаторов ($v = 0.05$ В/с) (цвет онлайн)

Fig. 6. Linear voltammograms of the synthesized electrocatalysts ($v = 0.05$ V/s) (color online)

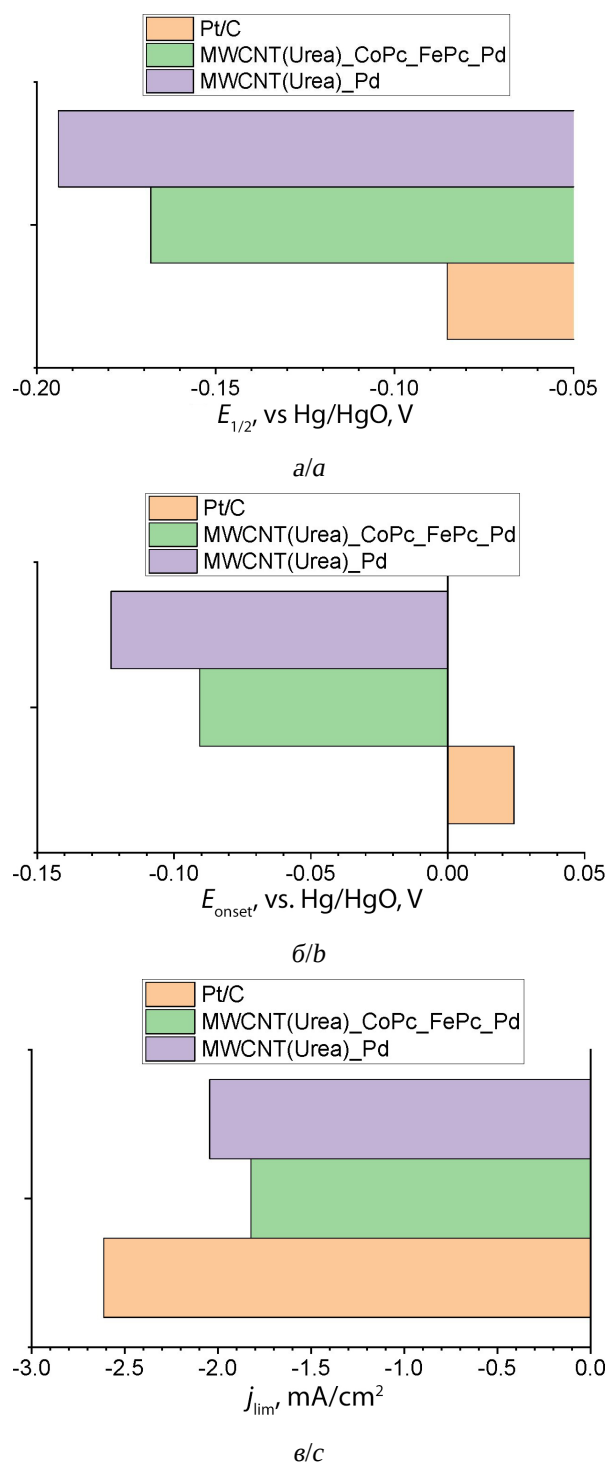


Рис. 7. Параметры восстановления кислорода для исследуемых электрокатализаторов: а – потенциал полуволны $E_{1/2}$, б – начальный потенциал E_{onset} , в – предельная плотность тока j_{lim} (цвет онлайн)

Fig. 7. The parameters of oxygen reduction for the studied electrocatalysts: а – the half-wave potential $E_{1/2}$, б – the initial potential E_{onset} , в – the limiting current density j_{lim} (color online)

Таблица 4 / Table 4

Данные РФЭС для синтезированных материалов
XPS data for the synthesized materials

Состав		Содержание, %					
Элемент	Группа	MWCNT(Urea)_Pd			MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd		
		от общего	от общего	от элемента	от общего	от общего	от элемента
C	C=C	77.18	61.74	80	48.48	37.25	76.83
	C-C		12.50	16.19		7.24	14.94
	C-O		2.45	3.18		1.03	2.12
	CN		0	0		2.58	5.32
	COO		0.48	0.63		0.38	0.78
O	C=O	7.97	1.02	12.77	7.87	2.33	29.68
	C-O		5.38	67.55		3.39	43.10
	H ₂ O		1.57	19.68		1.04	13.21
	Oxides		–	–		1.10	14.01
N	CNC	–	–	–	6.86	2.46	35.93
	CN		–	–		0.30	4.41
	CNHC		–	–		3.43	50.02
	NC-R-CN		–	–		0.66	9.64
Pd	Pd(0)	14.84	9.45	63.65	9.70	6.94	71.52
	Pd(II)		2.77	18.68		1.25	12.92
	Pd(IV)		2.62	17.68		1.51	15.55
Fe	Fe ³⁺	–	–	–	10.56	10.56	100
Co	Co ²⁺	–	–	–	16.53	16.53	100

Для изучения стабильности катализаторов был проведён коррозионный тест путём проведения 1000 циклов циклической вольтамперометрии. Для анализа стабильно-

сти сравнивали линейные вольтамперограммы до и после коррозионных испытаний, приведённые на рис. 8. Полученные вольтамперные характеристики приведены в табл. 5.

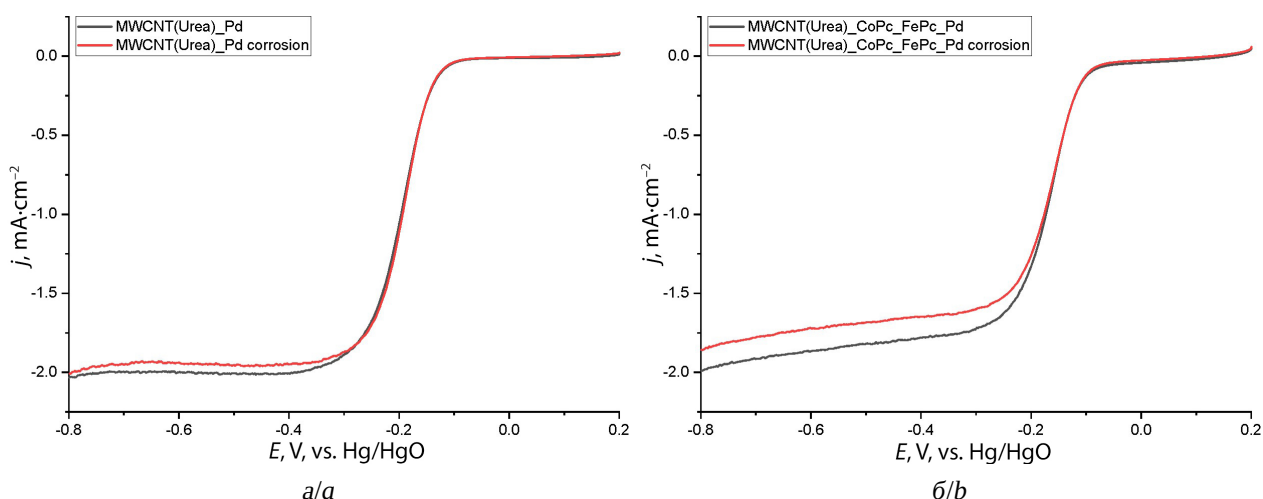


Рис. 8. Линейные вольтамперограммы электрокатализаторов до и после 1000 циклов коррозионного испытания: а – MWCNT(Urea)_Pd, б – MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd (цвет онлайн)

Fig. 8. Linear voltammograms of the electrocatalysts before and after 1000 cycles of corrosion testing: а – MWCNT(Urea)_Pd, b – MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd (color online)

Таблица 5 / Table 5

Результаты коррозионных испытаний исследуемых катализаторов

Results of corrosion tests of the studied catalysts

Катализатор	$E_{1/2}$, В	$\Delta E_{1/2}$, %	$j_{\text{пред}}$, мА/см ²	$\Delta j_{\text{пред}}$, %
MWCNT(Urea)_Pd	-0.19395	+1.67%	-2.0438	-1.80%
MWCNT(Urea)_Pd (corrosion)	-0.19072		-2.0071	
MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd	-0.16814	+1.64%	-1.8227	-5.77%
MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd (corrosion)	-0.16539		-1.7175	

Полученные материалы характеризуются высокой стабильностью. Также по результатам коррозионного теста материалы показали способность к самоактивации, что проявляется в повышении потенциала полуволны на ~3 мВ. Эффект, по-видимому, объясняется [22] изменением состава электрода в ходе работы, например, обнажением одного металла при частичном растворении другого, образованием группировок с большей активностью и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и исследованы катализаторы восстановления кислорода в щелочном электролите. Изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированных материалов относятся к IV типу (классификация IUPAC), имеющие гистерезис типа H3, что свидетельствует о наличии щелевидных пор. Все катализаторы можно отнести к мезопористым материалам с удельной площадью поверхности от 45 до 157 м²/г и диаметром пор ~3–3.4 нм. Наибольшую площадь поверхности имеет катализатор, допированный фталоцианинами металлов (MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd). Наличие высокой удельной поверхности у этого катализатора, вероятно, связано с образованием новых слоёв иерархического углерода на поверхности нанотрубок в процессе высокотемпературного пиролиза фталоцианинов. На поверхности MWCNT(Urea)_Pd отсутствуют микропоры. КР-спектроскопия показала, что по сравнению с исходным УНТ полученные электрокатализаторы имеют несколько смещённые D и G пики. Это,

возможно, связано с образованием новых слоёв иерархического углерода в результате пиролиза. Отношение I_G/I_D значительно снижается при допировании фталоцианинами металлов, увеличивается интенсивность пиков неупорядоченного углерода. Таким образом, модифицирование фталоцианинами металлов приводит к увеличению количества дефектов на поверхности УНТ, что, в свою очередь, увеличивает каталитические свойства этого материала в реакции электровосстановления кислорода. Материал MWCNT(Urea)_Pd обладает наиболее упорядоченной поверхностью. Рентгенофазовый анализ показал, что в катализаторе MWCNT(Urea)_Pd палладий представлен в виде металлической фазы, в то время как в катализаторе MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd палладий присутствует в виде сплава (интерметаллида) с кобальтом. Железо в катализаторе MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd находится в виде Fe₃O₄.

Исследования методом РФЭС показали, что на катализаторе MWCNT(Urea)_Pd не содержится азот. Это свидетельствует о том, что мочевины не допируют азотом поверхность УНТ. Катализатор MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd, напротив, содержит пиридиновые и пиррольные азоты, считающиеся наиболее активными в реакции восстановления кислорода. Электрохимические исследования показали, что катализатор MWCNT(Urea)_CoPc_FePc_Pd более эффективен в реакции восстановления кислорода, демонстрируя потенциал полуволны ($E_{1/2} \approx -0.17$ В) и начальный потенциал ($E_{\text{onset}} \approx -0.09$ В).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Jiang Y., Yang L., Sun T., Zhao J., Lyu Z., Zhuo O., Wang X., Wu Q., Ma J., Hu Z. Significant contribution of intrinsic carbon defects to oxygen reduction activity. *ACS Catalysis*, 2015, vol. 5, iss. 11, pp. 6707–6712. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01835>
2. Yan X., Jia Y., Yao X. Defects on carbons for electrocatalytic oxygen reduction. *Chemical Society Reviews*, 2018, vol. 47, iss. 20, pp. 7628–7658. <https://doi.org/10.1039/c7cs00690j>
3. Singh S. K., Takeyasu K., Nakamura J. Active sites and mechanism of oxygen reduction reaction electrocatalysis on nitrogen-doped carbon materials. *Advanced Materials*, 2019, vol. 31, iss. 13, art. e1804297. <https://doi.org/10.1002/adma.201804297>
4. Lu H. J., Li Y., Zhang L. Q., Li H. N., Zhou X., Liu A. R., Zhang Y. J., Liu S. Q. Synthesis of B-doped hollow carbon spheres as efficient non-metal catalyst for oxygen reduction reaction. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, iss. 64, pp. 52126–52131. <https://doi.org/10.1039/c5ra07909h>
5. Sun Y., Wu J., Tian J., Jin C., Yang R. Sulfur-doped carbon spheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 178, pp. 806–812. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.059>
6. Wu J., Yang Z., Sun Q., Li X., Strasser P., Yang R. Synthesis and electrocatalytic activity of phosphorus-doped carbon xerogel for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 127, pp. 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.016>
7. Wu B., Meng H., Morales D. M., Zeng F., Zhu J., Wang B., Risch M., Xu Z. J., Petit T. Nitrogen-rich carbonaceous materials for advanced oxygen electrocatalysis: Synthesis, characterization, and activity of nitrogen sites. *Advanced Functional Materials*, 2022, vol. 32, iss. 31, art. 2204137. <https://doi.org/10.1002/adfm.202204137>
8. Guo K., Li N., Bao L., Zhang P., Lu X. Intrinsic carbon structural imperfections for enhancing energy conversion electrocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2023, vol. 466, art. 143060. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143060>
9. Wang T., Chutia A., Brett D. J., Shearing P. R., He G., Chai G., Parkin I. P. Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*, 2021, vol. 14, iss. 5, pp. 2639–2669. <https://doi.org/10.1039/d0ee03915b>
10. Jiang S., Zhu C., Dong S. Cobalt and nitrogen-cofunctionalized graphene as a durable non-precious metal catalyst with enhanced ORR activity. *Journal of Materials Chemistry. A*, 2013, vol. 1, iss. 11, pp. 3593–3599. <https://doi.org/10.1039/c3ta01682j>
11. Zhang Z., Sun J., Wang F., Dai L. Efficient oxygen reduction reaction (ORR) catalysts based on single iron atoms dispersed on a hierarchically structured porous carbon framework. *Angewandte Chemie*, 2018, vol. 130, iss. 29, pp. 9176–9181. <https://doi.org/10.1002/ange.201804958>
12. Li X., Wang Z., Su Z., Zhao Z., Cai Q., Zhao J. Phthalocyanine-supported single-atom catalysts as a promising bifunctional electrocatalyst for ORR/OER: A computational study. *ChemPhysMater*, 2022, vol. 1, iss. 3, pp. 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.chphma.2022.04.002>
13. Liang Z., Wang H. Y., Zheng H., Zhang W., Cao R. Porphyrin-based frameworks for oxygen electrocatalysis and catalytic reduction of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 2021, vol. 50, iss. 4, pp. 2540–2581. <https://doi.org/10.1039/d0cs01482f>
14. Mei Z. Y., Cai S., Zhao G., Zou X., Fu Y., Jiang J., An Q., Li M., Liu T., Guo H. Boosting the ORR active and Zn-air battery performance through ameliorating the coordination environment of iron phthalocyanine. *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 430, art. 132691. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132691>
15. Hebié S., Bayo-Bangoura M., Bayo K., Servat K., Morais C., Napporn T. W., Boniface Kokoh K. Electrocatalytic activity of carbon-supported metallophthalocyanine catalysts toward oxygen reduction reaction in alkaline solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, vol. 20, iss. 4, pp. 931–942. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2932-6>
16. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, iss. 9–10, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
17. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 2005, vol. 43, iss. 8, pp. 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>
18. Zhang H. B., Lin G. D., Zhou Z. H., Dong X., Chen T. Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system. *Carbon*, 2002, vol. 40, iss. 13, pp. 2429–2436. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(02\)00148-3](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00148-3)
19. Zhang J. X., Yang X. L., Shao H. F., Tseng C. C., Wang D. S., Tian S. S., Hu W. J., Jing C., Tian J. N., Zhao Y. C. Microwave-assisted synthesis of Pd oxide-rich Pd particles on nitrogen/sulfur co-doped graphene with remarkably enhanced ethanol electrooxidation. *Fuel Cells*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 115–122. <https://doi.org/10.1002/fuce.201600153>
20. Zhu M., Diao G. Synthesis of porous Fe₃O₄ nanospheres and its application for the catalytic degradation of xylene orange. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, iss. 39, pp. 18923–18934. <https://doi.org/10.1021/jp200418j>

21. Buğday N., Altın S., Yaşar S. Porous carbon-supported CoPd nanoparticles: High-performance reduction reaction of nitrophenol. *Applied Organometallic Chemistry*, 2022, vol. 36, iss. 8, art. e6797. <https://doi.org/10.1002/aoc.6797>

22. Ma M., Zhu W., Shao Q., Shi H., Liao F., Shao C., Shao M. Palladium–copper bimetallic nanoparticles loaded on carbon black for oxygen reduction and zinc–air batteries. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, vol. 4, iss. 2, pp. 1478–1484. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02997>

Поступила в редакцию 21.08.2025; одобрена после рецензирования 30.08.2025; принята к публикации 10.09.2025; опубликована 30.09.2025

The article was submitted 21.08.2025; approved after reviewing 30.08.2025; accepted for publication 10.09.2025; published 30.09.2025

VII Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств»

посвященная 105-летию кафедры технологии электрохимических производств
Санкт-Петербургского государственного технологического института
(Технического университета)

В 2025 г. кафедра технологии электрохимических производств отмечает юбилей – 105 лет со дня создания П. П. Федотьевым в 1920 г. первой в России и мире кафедры технологии электрохимических производств на базе Санкт-Петербургского технологического института.

За годы существования кафедры выпущено большое количество инженеров-электрохимиков, бакалавров и магистров, кандидатов наук, 26 выпускников кафедры стали докторами наук. В настоящее время кафедра готовит бакалавров (направленность «Технология электрохимических производств») и магистров (направленность «Современные электрохимические производства») по направлению «Химическая технология».

По решению Учёного совета СПбГТИ (ТУ) (протокол № 6 от 25.06.2024) в соответствии с обращением ООО «ЛИОТЕХ» создана базовая кафедра «Технология производства металл-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов». В рамках данного проекта на кафедре технологии электрохимических производств строится современная, оснащённая по последнему слову техники лаборатория.

Оснащение учебных лабораторий регулярно модернизируется в соответствии с современными требованиями и пополняется новейшим оборудованием, что обеспечивает проведение лабораторного практикума на уровне, максимально приближенном к реальным технологическим процессам. Студенты получают профессиональные навыки, работая на современном оборудовании, что является ключевым элементом их успешной подготовки как будущих специалистов.

Спектр научных направлений, по которым ведутся работы на кафедре, также достаточно обширен и включает в себя как работы в области литий-ионных источников тока и суперконденсаторов, так и по совершенствованию технологии гальванических покрытий и применению современных мембранных технологий для разработки схем рационального водопользования в гальванических цехах, утилизации и переработки отходов.

В связи с юбилеем кафедры в период с 17 по 20 ноября 2025 г. в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (Техническом университете) пройдет очередная VII Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных



электрохимических производств». На ней будут представлены доклады, освещающие современное состояние и перспективы развития различных областей теоретической и прикладной электрохимии, технологии и экологии электрохимических производств.

Научные направления конференции:

- теоретические аспекты современной электрохимии;
- химические источники тока и электрохимическая энергетика;
- нанотехнологии в электрохимии;
- гальванотехника и обработка поверхности;
- технология производства печатных плат;
- электролиз расплавов;
- электролиз без выделения металлов;
- мембранные технологии и ионопроводящие системы;
- электрохимия гидрометаллургических процессов;
- современные технологии защиты металлов от коррозии.

По окончании конференции будет выпущен сборник трудов, индексированный РИНЦ.

Спонсорами конференции выступают ведущие предприятия электрохимической отрасли.

Впервые в программе конференции запланирован круглый стол на тему «Целевое обучение как способ взаимовыгодного сотрудничества», в рамках которого участники смогут обсудить ключевые аспекты организации целевого обучения, юридические тонкости заключения договоров, а также преимущества данной модели для всех сторон процесса.

Кроме того в дни конференции представители производства смогут пройти обучение, по утверждённой программе дополнительного профессионального образования «Теоретические и практические аспекты современных электрохимических производств».

Более подробную информацию можно найти на сайте конференции: <https://elchem-spb.ru>.

Д. В. Агафонов,
заведующий кафедрой
технологии электрохимических производств,
кандидат технических наук, доцент

Е. С. Печенкина,
кандидат химических наук, доцент

А. Р. Артамонова,
ассистент

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

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 Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций 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 23.09.2025. Подписано в свет 30.09.2025. Выход в свет 30.09.2025.
Формат 60×84 1/8. Усл. печ. л. 5.83 (6.25). Тираж 100. Заказ 89-Т

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 5 0 0 3