

The principles of forming topologies of schemes of the current of the mediums in chemical plate heat exchangers and other industries / O.V. ALTUKHOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 3 – 11. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

This article presents the fundamentally new method of the calculation of the plate heat exchanger taking into account the specifics of schemes of the current of the mediums inside the apparatus. The main principles of forming topologies of schemes of the current of the mediums as a structural basis in creating replaceable modules of the refined calculations of the plate heat exchangers for synthesizers the means of calculation and optimization of heat transfer equipment for different appointments and designs are described.

Keywords: topology, scheme of the current of the mediums, plate heat exchangers, optimization, algorithm.

УДК 541.136

Р. Д. АПОСТОЛОВА, ст. научн. сотр. ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Р. П. ПЕСКОВ, асп. ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Е. М. ШЕМБЕЛЬ, д-р хим. наук, проф., ХИТ ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ШПИНЕЛИ LiMn_2O_4 С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В МОДЕЛЬНОМ ЛИТИЕВОМ АККУМУЛЯТОРЕ

В статье проведен анализ снижения разрядных характеристик литиевого аккумулятора на основе перспективного электродного материала LiMn_2O_4 в композиции с многостенными углеродными нанотрубками при пониженной температуре. Выявлена роль сопротивления переноса зарядов через поверхность раздела композит/электролит, сопротивления переноса электронов в твердофазной составляющей композита и сопротивления миграции ионов лития в поверхностной пленке на композите в деградации зарядно-разрядных характеристик при температуре 259 и 271 К.

Ключевые слова: шпинель LiMn_2O_4 , углеродные нанотрубки, температурная зависимость, литиевый аккумулятор.

Вступление. Литий-ионные батареи (ЛИБ) широко используют в портативных электронных устройствах. Для масштабного применения их в более мощных и энергоемких устройствах таких, как электромобили, требуется

© Р.Д. Апостолова, Р.П. Песков, Е.М. Шембель, 2014

The principles of forming topologies of schemes of the current of the mediums in chemical plate heat exchangers and other industries / O.V. ALTUKHOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 3 – 11. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

This article presents the fundamentally new method of the calculation of the plate heat exchanger taking into account the specifics of schemes of the current of the mediums inside the apparatus. The main principles of forming topologies of schemes of the current of the mediums as a structural basis in creating replaceable modules of the refined calculations of the plate heat exchangers for synthesizers the means of calculation and optimization of heat transfer equipment for different appointments and designs are described.

Keywords: topology, scheme of the current of the mediums, plate heat exchangers, optimization, algorithm.

УДК 541.136

Р. Д. АПОСТОЛОВА, ст. научн. сотр. ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Р. П. ПЕСКОВ, асп. ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Е. М. ШЕМБЕЛЬ, д-р хим. наук, проф., ХИТ ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ШПИНЕЛИ LiMn_2O_4 С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В МОДЕЛЬНОМ ЛИТИЕВОМ АККУМУЛЯТОРЕ

В статье проведен анализ снижения разрядных характеристик литиевого аккумулятора на основе перспективного электродного материала LiMn_2O_4 в композиции с многостенными углеродными нанотрубками при пониженной температуре. Выявлена роль сопротивления переноса зарядов через поверхность раздела композит/электролит, сопротивления переноса электронов в твердофазной составляющей композита и сопротивления миграции ионов лития в поверхностной пленке на композите в деградации зарядно-разрядных характеристик при температуре 259 и 271 К.

Ключевые слова: шпинель LiMn_2O_4 , углеродные нанотрубки, температурная зависимость, литиевый аккумулятор.

Вступление. Литий-ионные батареи (ЛИБ) широко используют в портативных электронных устройствах. Для масштабного применения их в более мощных и энергоемких устройствах таких, как электромобили, требуется

© Р.Д. Апостолова, Р.П. Песков, Е.М. Шембель, 2014

снижение стоимости электродных материалов, являющейся значительной составляющей стоимости ЛИБ. Альтернативой дорогостоящему оксиду LiCoO_2 , используемому в коммерческих ЛИБ, может быть более дешевая шпинель LiMn_2O_4 . К числу недостатков шпинели LiMn_2O_4 относится низкая электронная проводимость. Чаще всего в коммерческих ЛИБ в качестве электропроводного наполнителя используют графит. В наших предыдущих исследованиях в модельном литиевом аккумуляторе показано, что скоростные и ресурсные характеристики механических смесей шпинели LiMn_2O_4 с природным графитом уступают таковым смесей шпинели с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) [1]. Используя мягкую алюминиевую фольгу как матрицу для композиций шпинели LiMn_2O_4 с углеродными нанотрубками, в тонкослойных электродах модельного литиевого аккумулятора удалось при длительном циклировании достигнуть стабильной разрядной емкости при высокой скорости разряда. Однако разрядная емкость композиций шпинели с МУНТ снижается при пониженной температуре.

В данной работе определена температурная зависимость электродных процессов композиций шпинели LiMn_2O_4 с углеродными нанотрубками, происходящих в редокс-реакции с литием в зависимости от температуры для выявления причин снижения разрядной емкости при пониженной температуре.

Методика эксперимента. Электрохимическое преобразование композиции шпинели LiMn_2O_4 с многостенными углеродными нанотрубками в редокс-реакции с литием исследовали в тонких пленках на алюминиевой основе. Тонкослойные электроды LiMn_2O_4 , МУНТ/Al получали механическим втиранием смеси шпинели (Merck) с МУНТ (10 масс. %) в алюминиевую матрицу толщиной 50 мкм по методу [2]. Использована алюминиевая фольга для конденсаторов, соответствующая ГОСТу 25905-83. Масса композиций в электроде составляет 0,20 – 0,50 мг·см⁻².

В качестве электропроводной добавки в композитных электродах использовали МУНТ с насыпной плотностью 25 – 30 г·дм⁻³, внешним диаметром нанотрубок 10 – 30 нм, удельной поверхностью 230 м²·г⁻¹, синтезированные каталитическим пиролизом этилена [3].

Электрохимические исследования проводили в 2-хэлектродном макетном дисковом литиевом источнике тока в габаритах 2325 при гальваностатическом зарядно-разрядном циклировании, а также в изолированной 3-х электродной ячейке с литиевым противэлектродом и Li/Li^+ -электродом сравнения по методу электрохимической импедансной спектроскопии и цикличе-

ской вольтамперометрии с помощью аналитического радиометра VoltaLab PGZ 301.

Макетные аккумуляторы и экспериментальную ячейку заполняли электролитом состава этиленкарбонат (ЭК, Merck), диметилкарбонат (ДМК, Merck), 1 М LiClO₄ (Йодобром). Содержание воды в электролитах не превышало 0,006% по методу К. Фишера. Сборку макетов и ячеек производили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

Импедансные спектры (ИС) регистрировали и анализировали в частотном ряду 100 кГц – 0,01 Гц с помощью программ Zview, Zplot (Scribner Associates). ИС получены в ряду температур 259 – 327 К.

Результаты и их обсуждение. В макетном литиевом аккумуляторе исследовали композиты шпинели LiMn₂O₄, работающей в 4х-Вольтовой области потенциалов относительно Li/Li⁺-электрода, теоретическая удельная емкость которой 148 мАч·г⁻¹. Реакции (1, 2) представляют двухфазные процессы деинтеркаляции/интеркаляции ионов лития из/в тетраэдрических позиций/тетраэдрические позиции шпинельной структуры [4]:



разрядная емкость limn₂o₄, мунт/al-электрода в первых циклах составляет 112 – 120 мач·г⁻¹. получены высокие скоростные разрядные характеристики такого электрода. разрядная емкость достигает 98 – 100 мач·г⁻¹ при разрядной скорости 22,4 с и температуре 290 – 295 к. с – характеристика, имеющая размерность ма·г⁻¹, хс – значение тока, которым разряжается удельная емкость в течение (1·х⁻¹) ч. циклирование шпинельного композита при пониженной температуре приводит к снижению разрядной емкости (рис. 1), тогда как разрядная емкость поддерживается на уровне ≥ 100 мач·г⁻¹ на протяжении более 200 циклов при 290–295 к и токе разряда 1с.

Максимумы электрохимической активности композитного шпинельного электрода соответствуют потенциалам относительно Li/Li⁺-электрода, находящимся вблизи 4,14 и 4,05 В в деинтеркаляционном (зарядном) процессе и 4,12 и 3,96 В – в интеркаляционном (разрядном) процессе при комнатной температуре и выше таковой (рис. 2 а).

Они являются отражением фазовых переходов в шпинели с участием редокс-пар 4,05/3,96 В и 4,14/4,12 В.

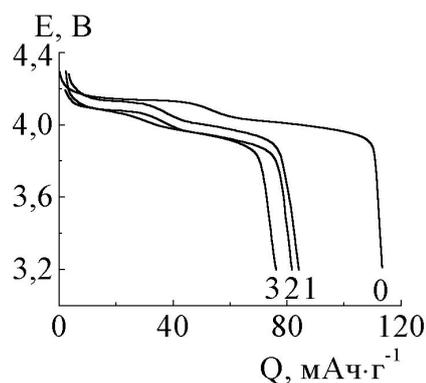


Рис. 1 – Зарядно-разрядные кривые LiMn_2O_4 , МУНТ/АІ в модельном аккумуляторе (1 – 3) после проведения 60 циклов при пониженной температуре (270 – 259 К). Скорость разряда, С: 1 – 0,3; 2 – 3,0; 3 – 9,0. Сравнительная кривая 0 получена при температуре 290 К и скорости 3С.

При повышении температуры от 293 до 327 К происходит незначительное смещение пиковых позиций тока и увеличение пиковых значений тока на циклических вольтамперограммах (рис. 2 а).

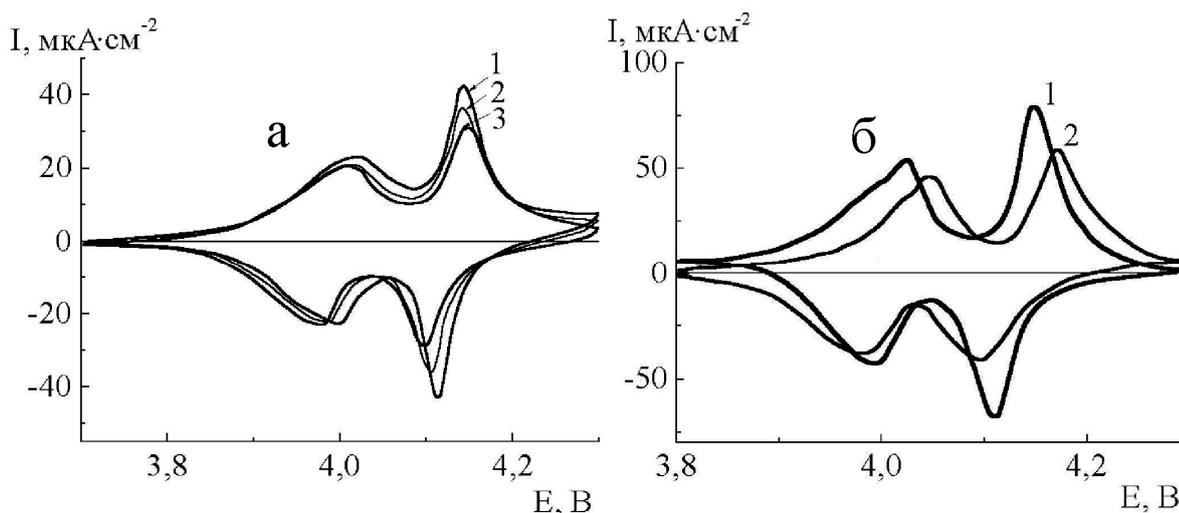


Рис. 2 – Циклические вольтамперограммы LiMn_2O_4 , МУНТ/АІ-электрода в зависимости от температуры, К: а – 293 (1), 307 (2), 327 (3); б – 271 (1) 293 (2).

С понижением температуры от 293 до 271 К разрядная емкость композита LiMn_2O_4 , МУНТ/АІ снижается на 12 % при скорости развертки потенциала $1 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, и положение пиков зарядного тока смещается в анодную сторону, достигая 20 – 25 мВ, разрядного – в катодном направлении на величину 10 – 12 мВ (рис. 2 б). Снижение пиковых значений тока с понижением температуры редокс-пары 4,14/4,12 В более существенное, чем редокс-пары 4,05/3,96 В и смещение положения пиков в деинтеркаляции больше, чем в интеркаляции.

В циклической вольтамперометрии токовый ответ как функция потенциала зависит от скорости реакции переноса электронов, электрохимической

активности электроактивных частиц, транспортных процессов в электролите и твердой фазе. Эти факторы температурнозависимы. Чтобы понять какой из них является ключевым в снижении разрядных характеристик шпинели с температурой, мы проанализировали температурную зависимость ряда параметров с помощью спектроскопии импеданса.

Сделано сопоставление параметров ИС LiMn_2O_4 , МУНТ/Al-электродов в контакте с электролитом, а также электропроводности спрессованной шпинели, электропроводности ее спрессованной композиции с МУНТ и электропроводности объемного электролита 1 М LiClO_4 , ЭК, ДМК в зависимости от температуры.

В импедансных спектрах шпинели LiMn_2O_4 в контакте с электролитом наблюдаются две сжатые полуокружности (дуги), которые зачастую относят к процессам миграции ионов в поверхностной пленке (высокочастотная область) и переноса зарядов через поверхность раздела электрод/электролит (среднечастотная область); линейный участок в низкочастотной области ИС характеризует диффузию ионов лития в объеме активной массы [5].

При низких температурах обнаружена третья полуокружность, отнесенная к процессу переноса электронов в интеркаляционном материале [6].

Известно, что в спектроскопии импеданса степень разрешения релаксационных процессов зависит от толщины (массы) активного материала электрода. Показано, что в годографах импеданса ультратонкого, тонкого и толстого графитовых электродов в контакте с электролитом в частотном ряду 100 кГц – 5 мГц количество полуокружностей растет от 1 до 3 с ростом толщины графита [7]. В работах авторов [6], обнаруживших три полуокружности в ИС шпинели в контакте с электролитом, мы не нашли данных о толщине (массе) шпинели в исследуемых ими электродах. Поэтому провели сравнительную оценку годографов импеданса шпинельных композиций с МУНТ в зависимости от массы и температуры.

В импедансных спектрах тонкослойной шпинели и композиций шпинели с МУНТ массой $0,3 - 0,6 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ в контакте с электролитом в частотном ряду 100 кГц – 10 мГц мы выявили дугу в высокочастотной области, полуокружность в среднечастотной области и линейный шлейф в низкочастотной области при температурах 290 – 323 К [1].

В данной работе мы проанализировали высоко- и среднечастотную области ИС в зависимости от массы шпинельного композита и температуры. Годографы импеданса шпинельного композита с МУНТ в контакте с элек-

тролитом сравнили в максимуме электрохимической активности редокс-пары 4,14/4,12 В в деинтеркаляции ($E = 4,14$ В).

Они имеют следующие особенности. Годограф импеданса системы “толстого” (масса $5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$) композита при низкой температуре 260 К включает три дуги и отсутствие линейного шлейфа в низкочастотной области (рис. 3 а); при 290 К этот шлейф ущербный при наличии двух дуг (рис. 3 б).

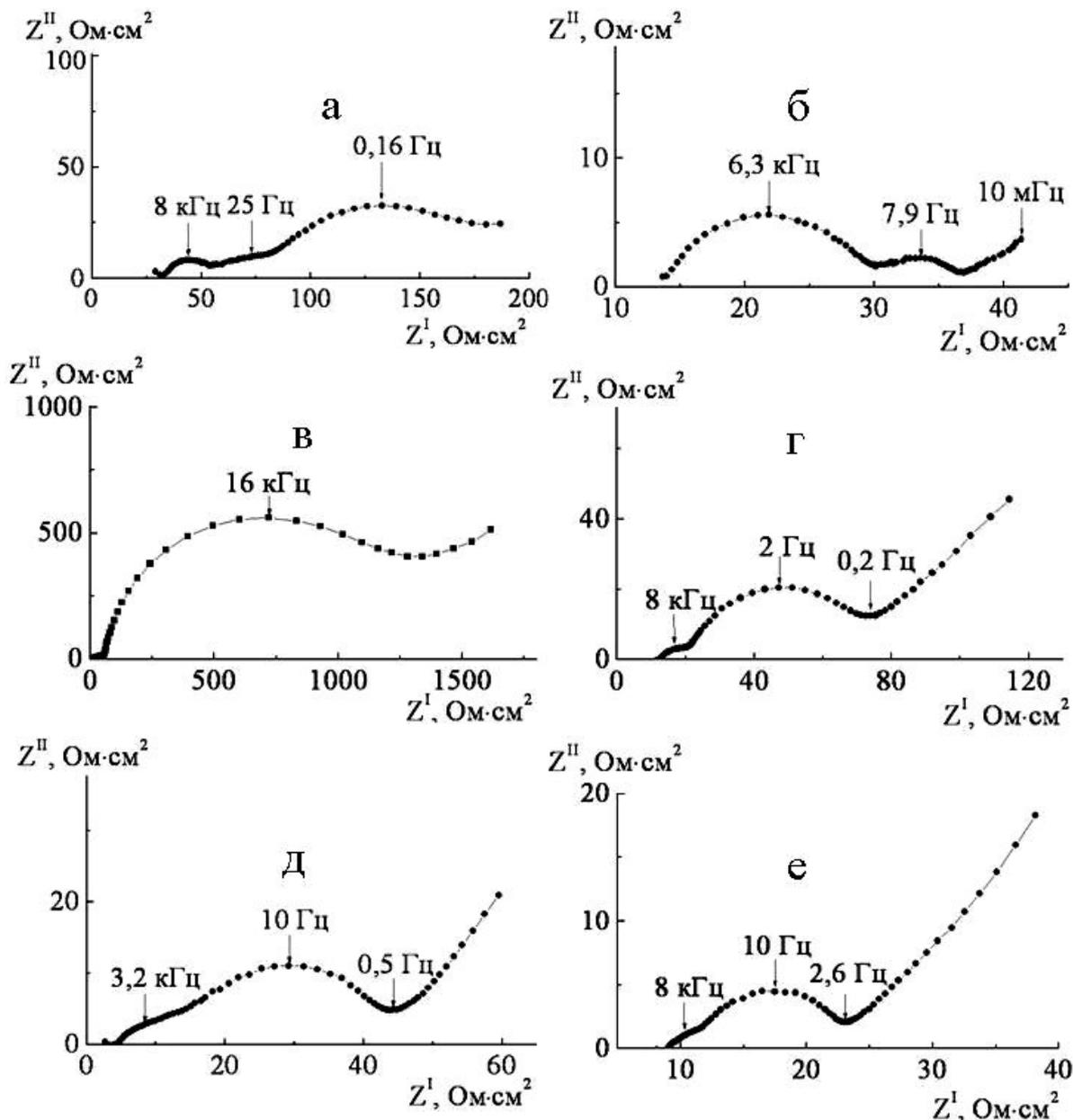


Рис. 3 – Годографы импеданса системы LiMn_2O_4 , МУНТ/Ал/ЭК, ДМК, 1 М LiClO_4 в частотном ряду 100кГц – 10 мГц, полученные при температурах, К: а, в – 260, б, г – 286, д – 308, е – 327. Масса шпинельного композита, $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$: а, б – 5,00; в, е – 0,23.

В годографе тонкого электрода ($0,2 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$) при низкой температуре 260 К содержится дуга, полуокружность и короткий линейный участок (рис. 3 в).

По мере повышения температуры от 260 до 327 К линейный участок в ИС тонкослойного электрода возрастает (рис. 3 г, д, е). Как видно, низкочастотная полуокружность годографа импеданса толстого электрода формируется за счет перекрывания среднечастотной области Варбурговской составляющей.

В работе [6] годографы импеданса, представленные при потенциале 4,14 В, аналогичны годографам толстого электрода (рис. 3 а). Можно предположить, авторы работы исследовали толстые электроды, что усложняет анализ релаксационных процессов.

Лишь одна дуга и полуокружность в ИС тонкослойного электрода были выявлены нами при пониженной температуре (259 К). Об этом свидетельствуют приведенные на рисунках экспериментальные и модельные ИС, соответствующие представленной эквивалентной электрической схеме (рис. 4).

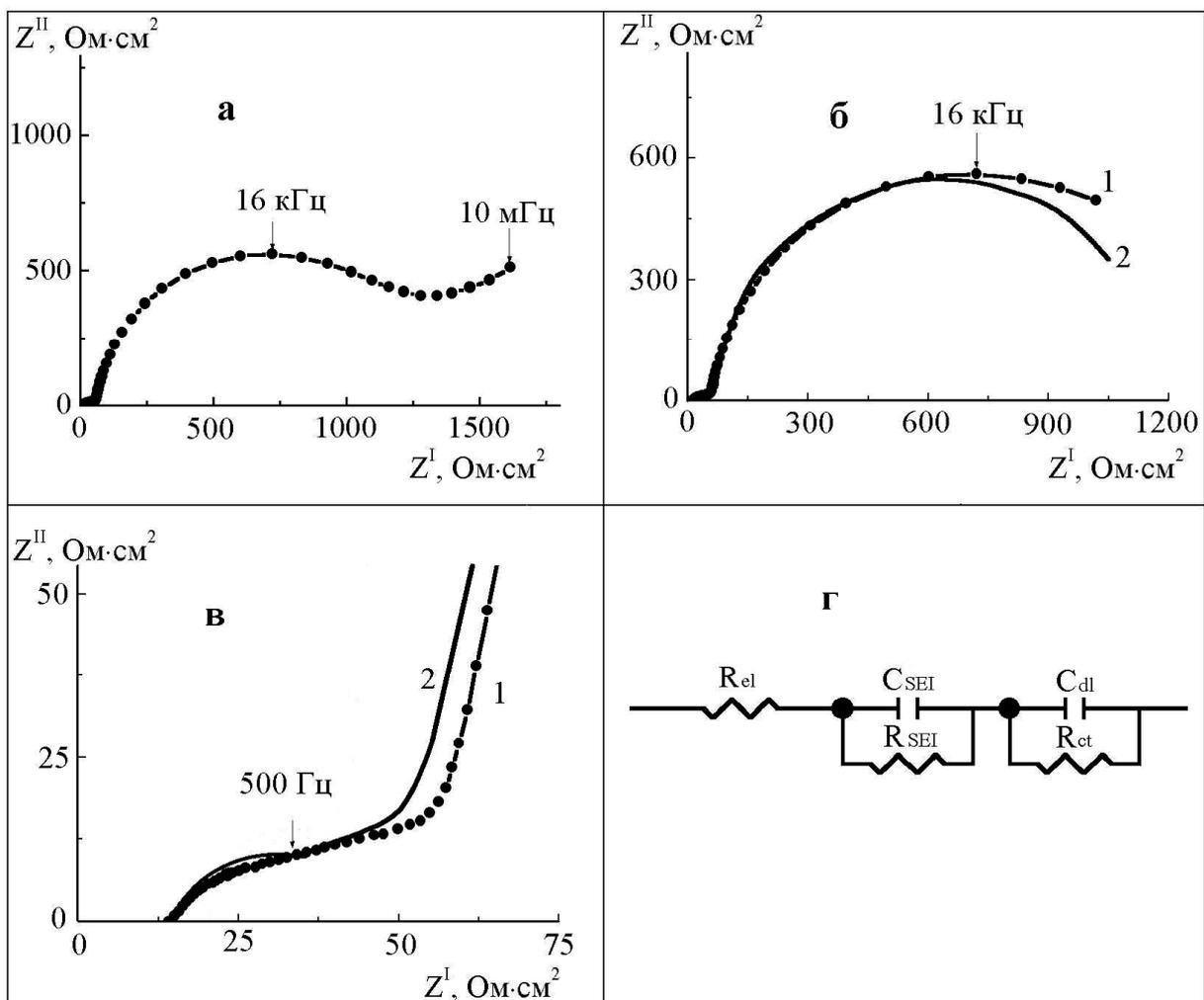


Рис. 4 – Экспериментальные (1) и модельные (2) данные импедансных исследований системы (LiMn₂O₄, МУНТ/Al/1M LiClO₄, ЭК, ДМК) при температуре 259 К. Годографы импеданса в частотном ряду: а – 100 кГц – 10 мГц, б – 100 кГц – 80 мГц, в – высокочастотная область, г – эквивалентная электрическая схема ИС.

Параметры элементов модельных годографов импеданса при температуре 259 К показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры элементов эквивалентной электрической схемы ИС LiMn₂O₄, МУНТ/Al/электролит при температуре 259 К

Параметры	Значение	Ошибка %
R _{el} , Ом·см ²	19,88	3,07
C _{SEI} , Ф·см ⁻²	8,81·10 ⁻⁶	7,46
R _{SEI} , Ом·см ²	32,33	4,38
C _{dl} , Ф·см ⁻²	6,20·10 ⁻⁴	3,32
R _{ct} , Ом·см ²	1070	4,91

Высокочастотная дуга в годографе импеданса системы LiMn₂O₄, МУНТ/Al/электролит отнесена к миграции ионов лития в поверхностной пленке (SEI), представленной элементом схемы R_{SEI}C_{SEI}, в котором R_{SEI} – сопротивление миграции ионов лития в пленке, шунтированное емкостью геометрической поверхности пленки C_{SEI}. Полуокружность в среднечастотной области годографа импеданса отражает перенос зарядов через поверхность раздела композит/электролит.

В соответствии с моделью поверхностной твердоэлектролитной пленки (SEI) миграция ионов в пленке под воздействием внешнего электрического поля описывается линейным взаимоотношением сопротивления миграции ионов в пленке (ln R_{SEI}) с температурой (1/T) [8].

Упрощенно это взаимоотношение можно представить уравнением (1):

$$\ln R_{SEI} = \ln (A) + E_{SEI}/RT, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, E_{SEI} – энергия активации миграции ионов в пленке, A – сводный параметр.

Величина R_{SEI} приравнивается диаметру полуокружности, выделенной в высокочастотной дуге ИС. Из линейного наклона (ln R_{SEI}) – (1/T), установленного при 293, 307, 323 К, определена энергия активации миграции ионов лития в пленке, образованной на поверхности композиции шпинель LiMn₂O₄, МУНТ/Al в электролите 1 М LiClO₄, ЭК, ДМК, равная 20,6 кДж·моль⁻¹. Эта величина соизмерима с энергией активации миграции ионов в объемном электролите 15,36 кДж·моль⁻¹. По данным [9] для шпинельного электрода в растворе 1 М LiPF₆, ЭК, ДЭК (диэтилкарбонат) определено близкое значение энергии миграции ионов лития в пленке 15,49 кДж·моль⁻¹.

Годографы импеданса спрессованной шпинели и таковой в композиции с МУНТ при 293 и 271 К показаны на рис. 5.

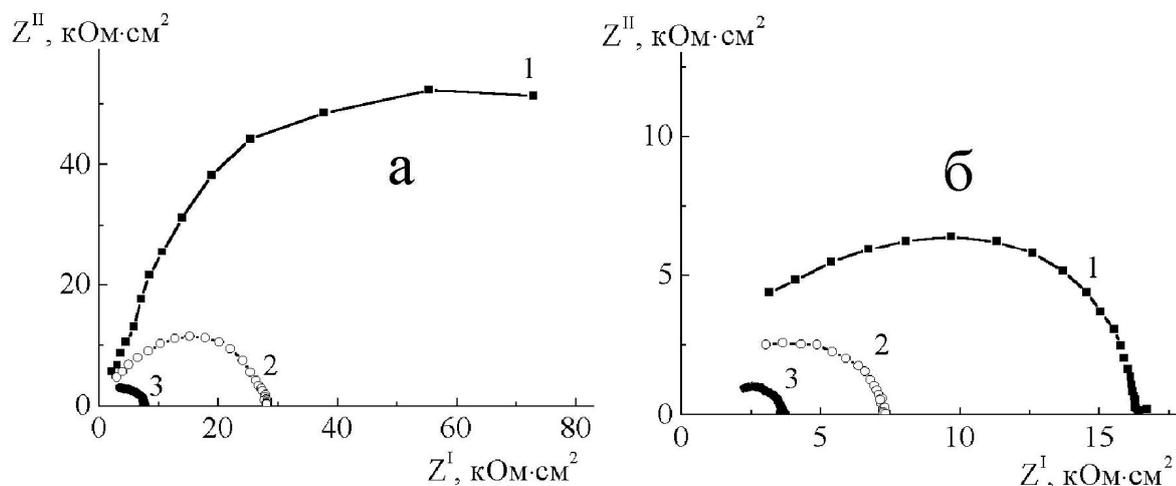


Рис. 5 – Годографы импеданса спрессованных таблеток: а – шпинели, б – композита шпинель, МУНТ. Температура, К: 1 – 260, 2 – 271, 3 – 287.

Электропроводность спрессованного образца шпинели LiMn_2O_4 без углеродного наполнителя при 290 К, определенная по методу спектроскопии импеданса, оценивается нами величиной $0,97 \cdot 10^{-5} \text{ С} \cdot \text{см}^{-1}$, а энергия активации переноса электронов – $28,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($0,29 \text{ эВ}$).

Эти данные хорошо согласуются со значениями энергии активации электронной проводимости $0,16 \text{ эВ}$ и электропроводности шпинели $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ С} \cdot \text{см}^{-1}$, установленными в [10].

Величины электропроводности шпинели по данным разных авторов варьируют в литературе в широком интервале значений в зависимости от способа изготовления шпинели, степени литирования шпинели, температуры, способа измерения и расчета электропроводности.

Ее значение для шпинели $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1$) находится в ряду порядков 10^{-4} – $10^{-6} \text{ С} \cdot \text{см}^{-1}$ [11].

Значения электропроводности спрессованной шпинельной композиции с

Нам не удалось выделить в ИС шпинельного композита полуокружность, характеризующую электронный перенос, но определена зависимость электропроводности спрессованной композиции шпинели LiMn_2O_4 с МУНТ от температуры (в таблице 2).

Повышение электропроводности шпинели в композиции с МУНТ происходит за счет более низкого удельного сопротивления МУНТ, которое в спрессованных таблетках составляет $0,08$ – $0,40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [12].

Таблица 2 – Зависимость электропроводности спрессованной композиции шпинели LiMn_2O_4 с МУНТ от температуры, установленная по методу спектроскопии импеданса

Т, К	Электропроводность $10^4 \text{ С}\cdot\text{см}^{-1}$
259	0,19
271	0,40
287	1,23
309	4,90

При температуре 259 К меняется механизм электронной проводимости композита, судя по тому, что Аррениусовский наклон, установленный при 293, 307, 323 К, нарушается.

Среднечастотная полуокружность годографа импеданса исследуемой композитной системы характеризуется элементом схемы $R_{ct}C_{el}$, представляющим сопротивление переноса зарядов через поверхность раздела шпинельный композит/электролит R_{ct} , шунтированное емкостью двойного электрического слоя C_{el} .

Для определения энергии активации E_{ct} этого процесса рассчитывали ток обмена (i_0) в зависимости от температуры (Т) в соответствии с законом Butler-Volmer (2), исходя из значения сопротивления переноса зарядов (R_{ct}), принятого равным диаметру среднечастотной полуокружности ИС:

$$R_{ct} = \frac{RT}{Fi_0nS} \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $8,31 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ К}$; F – число Фарадея, $96487 \text{ к}\cdot\text{моль}^{-1}$; n – число молей, участвующих в электрохимической реакции, S – геометрическая площадь электрода (1 см^2).

По наклону $\frac{d \ln i_0}{d1/T}$, установленному из зависимости $\ln i_0 - 1/T$, согласно уравнению Аррениуса (3) рассчитана энергия активации процесса переноса зарядов E_{ct} , равная $38,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ в максимуме зарядного процесса для редокс-пары 4,14/4,12 В, в начальных циклах, когда разрядная емкость составляет $98 - 100 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$:

$$\left(\frac{d \ln i_0}{dT} \right)_E = \frac{E_{ct}}{RT^2} \quad (3)$$

Ток обмена $i_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ и при 290 К снижается до $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ при 259 К.

Полученные данные показывают, что сопротивление переноса зарядов исследуемой композитной шпинельной системы при снижении температуры от 290 до 271 К возрастает в ряду параметров R_{SEI} (в 1,7 раза) $\ll R_{ct}$ (в 3,0 – 4,5 раза).

Увеличение R_{SEI} со снижением температуры коррелирует с температурным снижением электропроводности объемного электролита 1 М LiClO₄, ЭК, ДМК (в 1,7 раза).

В спрессованном композите LiMn₂O₄, МУНТ электропроводность снижается (в 2,5 раза) соответственно.

Это говорит о важности электронной проводимости шпинельного композита для его эффективного преобразования при понижении температуры. Ключевая роль в снижении разрядных характеристик шпинельного композита с МУНТ при понижении температуры отводится переносу зарядов через поверхность раздела шпинельный композит/электролит, сопротивление которого возрастает с понижением температуры в наибольшей мере.

Выводы.

В статье проведен анализ снижения разрядных характеристик композиции шпинели LiMn₂O₄ с углеродными нанотрубками в редокс-реакции с литием при пониженной температуре.

Результаты анализа показывают определенную роль миграции ионов лития в поверхностной пленке, электронного переноса в твердофазном материале композита и ключевую роль переноса зарядов через поверхность раздела композит/электролит в процессе деинтеркаляции лития в шпинельный композит с МУНТ при пониженной температуре (271 и 259 К).

Дальнейшие усилия по совершенствованию исследуемого шпинельного композита – перспективного электродного материала для высокоэнергоемких литий-ионных батарей, следует направить на повышение электропроводности композита, в частности, использовать для этого допирование композита кобальтом, дающее желаемый эффект в самой шпинели [11].

Важно найти возможность снижения сопротивления переноса зарядов через поверхность раздела композит/электролит; продолжить исследования [1] по определению роли твердофазной диффузии ионов лития в преобразовании композита в редокс-реакции с литием.

Список литературы: 1. *Апостолова Р.* Сравнительное преобразование композиций шпинели LiMn_2O_4 с углеродными нанотрубками и графитом в литиевом макетном аккумуляторе [Электронный Ресурс] / *Р. Апостолова, Р. Песков, Е. Шембель* // Электрохим. тверд. тела. – Режим доступа к журн.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-013-2350-6>. 2. *Ковачева Д.* Электрохимическое поведение электродов, содержащих микро- и нано-размерные частицы $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: Сравнительное исследование / [*Д. Ковачева, Б. Марковский, Г. Салитра и др.*] // Электрохим. Акта. – 2006. – Т. 50, № 28. – С. 5553 – 5560. 3. *Мележик А.В.* Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаженных металлоксидных катализаторах / *А.В. Мележик, Ю.И. Семенов, В.В. Янченко* // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78. – С. 938 – 944. 4. *Хванг Б.Ж.* Характеристика наночастиц LiMn_2O_4 , синтезированных по методу золь-гелеобразования с лимонной кислотой / *Б.Ж. Хванг, Р. Сантанам, Д.Г. Лю* // Источники тока. – 2001. – Т. 97 – 98. – С. 443 – 446. 5. *Орбах Д.* Исследование поверхностных процессов при электрохимической интеркаляции в Li_xMO_y материалы ($M = \text{Ni}, \text{Mn}$) / [*Д. Орбах, К. Гамольски, Б. Марковский и др.*] // Ж. Электрохим. Общества. – 2000 – Т. 147, № 4. – С. 1322 – 1331. 6. *Занг Куан-Шао.* Импедансное исследование электрон-транспортных свойств шпинели LiMn_2O_4 / [*Куан-Шао Занг, Тао Вэй, Ли-Ли Ду и др.*] // Ж. Физ. Хим. С. – 2010. – Т. 114. – С. 8614 – 8621. 7. *Орбах Д.* Поведение литированных графитовых электродов, содержащих связующее на основе кремния / [*Д. Орбах, М.Д. Лэви, Е. Лэви и др.*] // Ж. Прикл. Хим. – 1998. – Т. 28, № 1. – С. 1051 – 1059. 8. *Пелед Е.* Электрохимическое поведение щелочных и щелочно-земельных металлов в неводных литиевых батареях – Модель твердоэлектролитной поверхности раздела / *Е. Пелед* // Ж. Электрохим. Общ. – 1979. – Т. 126, № 12. – С. 2047 – 2051. 9. *Вэй Т.* Влияние температуры на процессы интеркаляции / деинтеркаляции литиевых ионов в шпинель LiMn_2O_4 / [*Т. Вэй, С. Занг, С. Ву и др.*] // Акта Хим. Синика, – 2010. – Т. 68, № 15. – С. 1481 – 1486. 10. *Шитра С.* Физические свойства шпинели LiMn_2O_4 , приготовленной при средней температуре / [*С. Шитра, П. Кальяни, Т. Мохан и др.*] // Ионика. – 1998. – Т. 4, № 1 – 2. – С. 8 – 15. 11. *Парк М.* Обзор процессов проводимости в литий-ионных батареях / [*М. Парк, Х. Занг, М. Чунг и др.*] // Источники тока. – 2010. – № 195. – С. 7904 – 7929. 12. *Данилов М.О.* Углеродные наноструктуры в качестве водородсорбирующего материала химического источника тока / *М.О. Данилов, А.В. Мележик* // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, № 12. – С. 1980 – 1984.

References: 1. *Apostolova R.* Comparative performance of LiMn_2O_4 spinel compositions with carbon nanotubes and graphite in Li prototype battery [Electronic Resource] / *R. Apostolova, R. Peskov, E. Shembel* // Solid State Electrochem. – Mode of access to the J.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-013-2350-6>. 2. *Kovacheva D.* Electrochemical behavior of electrodes comprising micro- and nano-sized particles of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: A comparative study / [*D. Kovacheva, B. Markovsky, G. Salitra at all*] // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 50, № 28. – P. 5553 – 5560. 3. *Melezhik A.V.* Synthesis of thin carbon nanotubes on a co-precipitated metal oxide catalysts / *A.V. Melezhik, Yu.I. Sementsov, V.V. Yanchenko* // J. Applied Chem. – 2005. – V. 78. – P. 938 – 944. 4. *Hwang B.J.* Characterization of nanoparticles of LiMn_2O_4 synthesized by citric acid sol-gel method / *B.J. Hwang, R. Santhanam, D.G. Liu* // J. Power Sources. – 2001. – Vol. 97 – 98. – P. 443 – 446. 5. *Aurbach D.* The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li_xMO_y Host Materials ($M = \text{Ni}, \text{Mn}$) / [*D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky at all*] // J. Electrochem. Soc. – 2000. – Vol. 147, № 4. – P. 1322 – 1331. 6. *Zhuang Quan-Chao.* An Electrochemical impedance spectroscopic study of the electronic transport properties of spinel LiMn_2O_4 / [*Quan-Chao Zhuang, Tao Wei, Li-Li Du at all*] // J. Phys Chem. C. – 2010. – Vol. 114. – P. 8614 – 8621. 7. *Aurbach D.* Behavior of lithiated graphite electrodes comprising silica based binder / [*D. Aurbach, M.D. Levi, O. Lev at all*] // J. Appl. Chemistry. – 1998. – Vol. 28 – P. 1051 – 1059. 8. *Peled E.* The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Met-

als in Nonaqueous Battery Systems – The Solid Electrolyte Interphase Model / *E. Peled* // J. Electrochem. Soc. – 1979. – Vol. 126, № 12. – P. 2047–2051. **9.** *Wei T.* Effects of Temperature on the Intercalation-Deintercalation Process of Lithium Ion in the Spinel LiMn_2O_4 / [*T. Wei, Q.C. Zhuang, C. Wu at all*] // Acta Chim. Sinica. – 2010. – Vol. 68, № 15. – P. 1481 – 1486. **10.** *Chitra S.* Physical properties of LiMn_2O_4 spinel prepared at moderate temperature / [*S. Chitra, P. Kalyani, T. Mo-han at all*] // Ionics. – 1998. – Vol. 4, № 1 – 2. – P. 8 – 15. **11.** *Park M.* A review of conduction phenomena in Li-ion batteries / [*M. Park, X. Zhang, M. Chung at all*] // J. Power Sources. – 2010. – № 195. – P. 7904 – 7929. **12.** *Danilov M.O.* Carbon nanostructures as hydrogen adsorbing material for the anode of the electrochemical power sources / *M.O. Danilov, A.V. Melezhik* // J. Applied Chem. – 2004. – Vol. 77, № 12. – P. 1980 – 1984.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 23.04.2014

УДК 541.136

Анализ температурной зависимости электрохимической активности композиций шпинели LiMn_2O_4 с углеродными нанотрубками в модельном литиевом аккумуляторе / Р. Д. АПОСТОЛОВА, Р. П. ПЕСКОВ, Е. М. ШЕМБЕЛЬ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 11 – 23. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті проведений аналіз зниження розрядних характеристик літійового акумулятора на основі перспективного електродного матеріалу LiMn_2O_4 в композиції з багатостінними углеродними нанотрубками при зниженій температурі. Виявлена роль опору перенесення зарядів через поверхню розділу композит/електроліт, опору перенесення електронів в твердофазній складовій композиту і опору міграції іонів літію в поверхневій плівці на композиті в деградації зарядно-розрядних характеристик при температурі 271 і 259 К.

Ключові слова: шпінель LiMn_2O_4 , вуглецеві нанотрубки, температурна залежність, літійовий акумулятор.

UDC 541.136

Analysis of temperature dependence of electrochemical activity of spinel LiMn_2O_4 composition with carbon nanotubes in lithium accumulator prototype / R.D. APOSTOLOVA, R.P. PESKOV, E.M. SHEMBEL // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 11 – 23. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079-0821.

In the paper the analysis of discharge characteristics falling of lithium accumulator on the base of perspective electrode material of LiMn_2O_4 with multiwall carbon nanotubes at low temperature was provided. The role of charge transport resistance through spinel composite/electrolyte interface, those of electron transport in solid state electrode volume and resistance of the lithium ion migration into surface film at the composition in degradation of discharge-charge characteristics of spinel composition at 271 and 259 K was revealed.

Keywords: spinel LiMn_2O_4 , carbon nanotubes, temperature, dependence, lithium accumulator.