# СОДЕРЖАНИЕ

-

\_

# Том 57, номер 4, 2021

Электрохимические суперконденсаторы (обзор) Ю. М. Вольфкович	197
Синтез палладиевых нанолент и их применение для электрохимического определения гемоглобина	
Ч. Двараканат Шрути, Г. Шиваппа Суреш	239
Синтез и исследование ионной проводимости $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$	
В. И. Петьков, А. С. Шипилов, Д. Г. Фукина, И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев	249
Электрохимическое поведение метимазола на стеклоуглеродном электроде, модифицированном Au–C	
Ж. Лиу, ЛТ. Ма, АС. Лин, М. Лв, ФД. Кон, Ж. Ван	256

УДК 544.6;621.35

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ (ОБЗОР)

© 2021 г. Ю. М. Вольфкович\*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия \*e-mail: yuvolf40@mail.ru Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г. Принята к публикации 07.09.2020 г.

Предлагается обзор современной научной литературы по электрохимическим суперконденсаторам (ЭХСК). ЭХСК представляют собой быстроперезаряжаемые накопители энергии. Они подразделяются на; двойнослойные конденсаторы (ДСК), основанные на перезаряжении двойного электрического слоя (ДЭС); псевдоконденсаторы (ПсК) и гибридные конденсаторы (ГК). ЭХСК используются в устройствах импульсной техники, в качестве накопителей электрической энергии, для стартерного запуска и для рекуперации энергии торможения двигателей внутреннего сгорания; для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей и в различных портативных устройствах. ЭХСК подразделяются на ЭХСК мощностного (МЭХСК) и энергетического типа (ЭЭХСК). МЭХСК (импульсные) обладают высокой удельной мощностью (~до 100 кВт/кг), а ЭЭХСК – высокой удельной энергией (~до 25 Вт ч/кг). По сравнению с аккумуляторами МЭХСК обладают намного более высокой удельной мощностью и циклируемостью – до сотен тысяч и миллиона циклов. ДСК также используются в установках емкостной деионизации воды для опреснения воды.

Ключевые слова: суперконденсаторы, углеродные электроды, двойной электрический слой, псевдоконденсаторы, гибридные конденсаторы, емкостная деионизация воды

DOI: 10.31857/S0424857021040101

Сокращенные обозначения:

АУ – активированный уголь

АУВ – активированные углеродные волокна

АУТ – активированные углеродные ткани

АУЭ – активированный угольный электрод

ВДУМ – высокодисперсные углеродные материалы

ВОГ – восстановленный оксид графена

ГСК – гибридный суперконденсатор

ДСК – двойнослойный конденсатор

ДЭС – двойной электрический слой

ЕДВ – емкостная деионизация воды

ММ – мозаичная мембрана

ОВЭ — потенциал относительно водородного электрода

ОГ – оксид графена

ОСУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

ПАН – полиакрилонитрил

ПАНи – полианилин

ПК – пропиленкарбонат

ПсК – псевдоконденсатор

ПП – поверхностная проводимость

ППФ – полипарафенилен
ПТФЭ – политетрафторэтилен
УНТ – углеродные нанотрубки
ΦΓ – функциональные поверхностные группы
ЦВА – циклическая вольтамперометрия
ЭПП – электронопроводящие полимеры
ЭХСК – электрохимический суперконденсатор

## ОГЛАВЛЕНИЕ

## Введение

1. Электрохимические суперконденсаторы с углеродными электродами

1.1. Основные свойства двойнослойных конденсаторов (ДСК)

1.2. Удельная энергия и удельная мощность ДСК

1.3. Основы макрокинетики ДСК

1.4. Пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства высокодисперсных углеродных электродов

1.5. Влияние соотношения размеров ионов и молекул с размерами пор

1.6. Влияние функциональных групп на характеристики ДСК

1.7. Влияние редокс-реакций функциональных групп на КПД по энергии ЭХСК

1.8. Электролиты, используемые в ДСК

1.9. Нанопористые угли, полученные разными методами

- 1.9.1. Активированные угли (АУ)
- 1.9.2. Шаблонные (templated ) пористые угли
- 1.9.3. Карбидные производные углерода
- 1.9.4. Углеродные аэрогели и ксерогели
- 1.9.5. Углеродные нанотрубки (УНТ)
- 1.9.6. Графены и их производные
- 2. Псевдоконденсаторы (ПсК)

2.1. Электроды на основе неорганических соединений переходных металлов

2.2. Электроды на основе электронопроводящих полимеров (ЭПП)

2.3. Редокс-конденсаторы на основе органических мономеров

2.4. Литий-катионообменные конденсаторы

3. Гибридные суперконденсаторы (ГСК)

3.1. ГСК типа MeO<sub>x</sub>/C

3.2. ГСК типа ЭПП/С

4. Характеристики суперконденсаторов, выпускаемых промышленностью и в передовых лабораториях.

5. Применение ионообменных мембран в супер-конденсаторах

6. Перспективы электрохимических суперконденсаторов

7. Применение суперконденсаторов для опреснения воды. Емкостная деионизация воды (ЕДВ).

7.1. Проблемы получения чистой воды методом ЕДВ. Поверхностная проводимость. Мозаичные мембраны

## введение

В последнее время разработан целый ряд новых типов конденсаторов, которые основаны на протекании различных электрохимических процессов.

Согласно общепринятому определению, впервые сделанному Конвеем, электрохимическими суперконденсаторами (ЭХСК) называются электрохимические устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические зарядноразрядные процессы, и форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т.е. близка к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов [1]. ЭХСК подразде-

ляются на двойнослонойные конденсаторы (ДСК) [1, 2], псевдоконденсаторы (ПсК) [1, 2] и гибридные суперконденсаторы (ГСК). ДСК, основанные на заряжении двойного электрического слоя (ДЭС) электродов, содержат электроды на основе высокодисперсных углеродных материалов (ВДУМ) с высокой удельной поверхностью ~500-2500 м<sup>2</sup>/г. К ВДУМ относятся активированные угли (АУ), карбидные угли, аэрогели, ксерогели, сажи, нанотрубки, нановолокна, графены и др. В электродах ПсК протекают быстрые квазиобратимые электрохимические реакции. В них в качестве основы электродов используются электронпроводящие полимеры (ЭПП) (полианилин, политиофен, полипиррол и др.) или некоторые оксиды металлов, обладающие несколькими степенями окисления (RuO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub> и др.). Преимушествами ЭХСК по сравнению с аккумуляторами являются: (1) более высокие мощностные характеристики. (2) Более высокий циклический ресурс, сопоставимый с традиционными конденсаторами до сотен тысяч и более 1 млн циклов для высокомощных ЭХСК. (3) ЭХСК, в основном ДСК, надежно работают в условиях экстремальных температур от -50 до  $+60^{\circ}$ C, поскольку они не лимитируются кинетикой электрохимических реакций, а управляются законами электрофизики. (4) В принципе, у ДСК КПД по энергии может приближаться к 100%, поскольку в отличие от аккумуляторов, у ДСК нет потерь энергии, обусловленных поляризацией электродных реакций. Величина КПД по энергии для ДСК ограничивается только омическими потерями энергии. Очень высокая величина КПД по энергии (отношение энергии разряда к энергии заряда), дает возможность применения ЭХСК в различных устройствах для аккумулирования, хранения и выдачи энергии электрических сетей и для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей. (5) Разные виды ЭХСК могут заряжаться и разряжаться в течение очень широкого диапазона времен от долей секунды до часов. (6) Многие виды ЭХСК обладают еще одним преимуществом – экологическим. Дело в том, что миллиарды свинцовых, щелочных и литиевых аккумуляторов после выработки своего ресурса оказываются в мусоре или в земле. Таким образом, туда попадают такие токсичные элементы, как свинец, никель, литий, фтор, сера, и др. В противоположность этому, ЭХСК с углеродными электродами и с водными электролитами являются вполне экологическими, т.е. практически безвредными. (7) Все виды ЭХСК являются полностью герметичными. Недостатки ЭХСК по сравнению с аккумуляторами: меньшая удельная энергия и больший саморазряд. Для снижения саморазряда требуется создание высокочистых ЭХСК, поскольку растворимые примеси в электролите и в электродах приводят к саморазряду. ЭХСК применяются в электромобилях, автомобилях, тепловозах – для стартерного запуска двигателей внутреннего сгорания, и в различных электронных устройствах. В электромобилях ЭХСК может применяться в комбинации с топливными элементами – для форсажных режимов. ЭХСК подразделяются на два основных типа – мощностные (или импульсные), обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. Соответственно для каждого типа ЭХСК существуют свои области применения.

## 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ С УГЛЕРОДНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ (ДСК)

General Electric Company в 1957 г. впервые запатентовала ДСК. Конденсатор состоял из пористых угольных электродов и использовал емкость двойного электрического слоя (ДЭС) для механизма заряжения. Standard Oil Company, в Кливленде, штат Огайо (SOHIO) запатентовала устройство, которое запасает энергию в ДЭС на границе электрод/раствор. Nippon Electric Company (или NEC) в Японии получила лицензию на технологию изготовления от SOHIO и представила первые ДСК на рынке, как средство резервного питания памяти в компьютерах в 1957 г. В это время SOHIO признала, что "двойной слой на границе раздела фаз ведет себя как конденсатор с относительно высокой удельной емкостью". SOHIO запатентовала конденсатор в форме диска в 1970 г., используя угольную пасту, пропитанную электролитом. Вплоть до 1971 г. NEC имела лицензии на технологии SOHIO. Первый коммерчески успешный двойнослойный конденсатор с названием "суперконденсатор" был запущен NEC. Ряд компаний начали производство электрохимических конденсаторов к 1980-м годам. Первые ДСК в СССР были разработаны во ВНИИТ Н.С. Лидоренко [3] в 1970-х годах. Они были названы "молекулярными накопителями электрической энергии" или "ионисторами". В настоящее время публикуется очень большое количество научных работ по созданию и совершенствованию ЭХСК.

## 1.1. Основные свойства двойнослойных конденсаторов (ДСК)

ДСК состоит из двух пористых поляризуемых электродов. Процесс энергосбережения в ДСК осуществляется посредством разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними. Электрический заряд ДСК определяется емкостью ДЭС. Электрохимический процесс в ДСК можно представить как [2, 4]:

положительный электрод

$$\Gamma_{\rm s} + {\rm A}^- \leftrightarrow \Gamma_{\rm s}^+ //{\rm A}^- + {\rm e}, \tag{1.1}$$

$$\Gamma_{\rm s} + {\rm C}^+ + {\rm e} \leftrightarrow \Gamma_{\rm s}^- / / {\rm C}^+,$$
суммарная реакция

$$\Gamma_{\rm s} + \Gamma_{\rm s} + {\rm C}^+ + {\rm A}^- \leftrightarrow \Gamma_{\rm s}^- //{\rm C}^+ + \Gamma_{\rm s}^+ //{\rm A}^-.$$
(1.3)

 $\Gamma_{\rm s}$  представляет поверхность электрода; // – ДЭС, где заряд аккумулируется на обеих его сторонах; С<sup>+</sup> и А<sup>-</sup> – катионы и анионы электролита.

Во время заряда электроны переносятся от положительного электрода к отрицательному через наружный источник тока. Ионы из объема электролита двигаются к электродам. Во время разряда электроны перемещаются от отрицательного электрода к положительному через нагрузку и ионы возвращаются с поверхности в объем электролита. Во время заряда и разряда изменяются плотность заряда на границе раздела и концентрация электролита. Теоретические представления об удельной (на единицу истинной поверхности электрода) емкости ДЭС основаны на известных классических теориях двойного слоя Гельмгольца, Штерна, Гуи–Чапмена, Грэма и др. [5].

Для более детального по сравнению с гальваностатическими кривыми электрохимического анализа электродов ЭХСК, как и других электрохимических систем, измеряются циклические вольтамперограммы (ЦВА), т.е. зависимости тока от потенциала при заданной скорости развертки потенциала (В/с). На рис. 1 показаны схематические циклические вольтамперограммы. На верхнем рисунке изображены такие зависимости для электрода идеального ДСК, в котором происходит только заряжение-разряжение ДЭС. Эти зависимости в первом приближении представляют собой прямоугольник с прямыми линиями, параллельными и перпендикулярными оси абсцисс. На нижнем рисунке изображены схематические ЦВА-зависимости для электрода ПсК, в которые вносят вклад псевдоемкость и емкостью ДЭС.

Для ДСК, как и для всех идеальных конденсаторов, емкость обратно пропорциональна толщине обкладки:

$$C = \varepsilon / (4\pi d), \tag{1.4}$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость, d — толщина обкладки конденсатора. Например, для классических бумажных конденсаторов обкладкой является бумага, расположенная между электродами. Ее толщина имеет несколько десятков мкм, и соответственно такие конденсаторы име-



**Рис. 1.** Схематические ЦВА зависимости для электрода идеального ДСК, в котором происходит заряжение ДЭС (а) и для электрода ПсК с псевдоемкостью (б).

ют низкую величину удельной емкости. В электроде ДСК толщиной обкладки является толщина ДЭС, которая порядка десятых долей нм. В результате удельная емкость  $C_{\rm s}$  на единицу истинной межфазной поверхности электрод/жидкий электролит на много порядков выше, чем у обычных конденсаторов, для водных электролитов 10—20 мк $\Phi$ /см<sup>2</sup> [1], для неводных электролитов несколько мк $\Phi$ /см<sup>2</sup>.

Удельная емкость на грамм электрода:

$$C_{\rm g} = C_{\rm s} S, \tag{1.5}$$

где S – удельная поверхность (см<sup>2</sup>/г). Для получения высокой емкости в ДСК применяются электроды, обладающие высокой удельной поверхностью  $S = 500-2500 \text{ м}^2/\text{г}$ , в качестве основы которых используются высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ): активированные угли (АУ)

[1, 2], аэрогели, сажи, углеродные нанотрубки, нановолокна, графены и др.

В табл. 1 приведены типичные удельные характеристики различных конденсаторов: бумажных конденсаторов (БК) (это электрические конденсаторы, в которых диэлектриком служит особая бумага; они используются в низкочастотных цепях высокого напряжения), электролитических (ЭК) и ДСК. Как видим, в ряду БК  $\rightarrow$  ЭК  $\rightarrow$  ДСК уменьшается толщина обкладки и соответственно возрастает удельная энергия, а удельная мощность уменьшается.

Поскольку размер ионов и молекул, а значит и толщина ДЭС, для водных электролитов меньше, чем для неводных электролитов, то величины удельной емкости для водных электролитов в большинстве случаев больше, чем для неводных электролитов. Измеренные величины удельной емкости углеродных материалов, используемых в ЭХСК, находятся в диапазоне 75–200 Ф/г для водных электролитов, потому что для большинства углеродных материалов относительно большая доля площади поверхности лежит в микропорах, в которые не могут проникнуть ионы [1, 2].

## 1.2. Удельная энергия и удельная мощность ДСК

Для идеальных ДСК с идеально поляризуемыми электродами удельная энергия разряда равна [1]:

$$A = (1/2)C[(V_{\max})^2 - (V_{\min})^2], \qquad (1.6)$$

где C – средняя емкость электродов,  $V_{\text{max}}$  и  $V_{\text{min}}$  – исходное и конечное значения разрядного напряжения. Если  $V_{\text{min}} = 0$ , то

$$4 = V_{\max} = (1/2) C (V_{\max})^2.$$
(1.7)

Вследствие малой растворимости неводных электролитов удельная энергия ДСК с неводным электролитом зависит не только от емкости, но и от концентрации электролита.

Тип конденсатора	Толщина обкладки, нм	Удельная энергия, Вт/л	Удельная мощность, Вт ч/л
ДСК	0.3–1	1-20	$5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-4}$
Электролитический	10 <sup>3</sup>	$3 \times 10^{-2}$	$10^4 - 10^5$
Бумажный	$2 \times 10^4$ -4 × $10^4$	<10 <sup>-3</sup>	>10 <sup>7</sup>

Таблица 1. Основные удельные характеристики конденсаторов

Из уравнения (1.7) видно, что максимальная удельная энергия ДСК пропорциональна емкости в первой степени, а максимальному напряжению в квадрате. Сравнивая величины удельной энергии ДСК с водными и неводными электролитами, нужно учитывать, что для водных электролитов величины удельной емкости и электропроводности больше, чем для неводных электролитов, а величины максимального напряжения для водных электролитов меньше, чем для неводных электролитов. На рис. 2 для сравнения приведены полученные зависимости удельной энергии от плотности разрядного тока для симметричного ДСК с одинаковыми электродами на основе активированной углеродной ткани (АУТ) с удельной поверхностью 600 м<sup>2</sup>/г, но с разными водным и неводным электролитом [2]. Как видим, величины удельной энергии при малых плотностях тока выше для ДСК с неводным электролитом, а для больших плотностей тока, наоборот, величины удельной энергии больше для ДСК с водным электролитом.

Суперконденсаторы разрабатывались в качестве альтернативы импульсным аккумуляторам. Чтобы быть альтернативой, суперконденсаторы должны были иметь гораздо большие мощность и время циклирования. Существуют два подхода к расчету пиковой плотности мощности ДСК и аккумуляторов, указанных в таблице. Первый и более стандартный подход заключается в определении мощности при так называемом соответственном состоянии импеданса, при котором половина энергии разряда переходит в электричество и половина в тепло. Максимальная мощность на данный момент определяется следующим уравнением:

$$P_{\rm mi} = V_{\rm oc}^2 / 4R_{\rm b} \,,$$
 (1.8)

где  $V_{oc}$  — напряжение разомкнутой цепи аккумулятора и максимальное напряжение суперконденсатора,  $R_b$  является сопротивлением соответстсвующего устройства. Эффективность разряда в этом стоянии 50%. Для многих приложений, в которых значительная доля энергии хранится в накопителе энергии перед тем как, она будет использована в системе, эффективность заряд-разрядных циклов имеет большое значение для эффективности системы. В этих случаях использование накопителя энергии должно быть ограничено условиями, которые приводят к высокой эффективности как для заряда, так и разряда. Разряд-зарядная мощность аккумулятора и ЭХСК как функция эффективности определяется уравнением:

$$P_{\rm ef} = EF(1 - EF)V_{\rm oc}^2 / R_{\rm b} , \qquad (1.9)$$

где *EF* является эффективностью импульса высокой мощности. Для EF = 0.95,  $P_{\text{ef}}/P_{\text{mi}} = 0.19$ . Та-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021



**Рис. 2.** Зависимости удельной энергии от плотности разрядного тока для ДСК со следующими электролитами: (1) 35%  $H_2SO_4$ , и (2) 1 M LiAlF<sub>4</sub> +  $\gamma$ -бутиролактон (GBL).

ким образом, в приложениях, в которых эффективность является главной задачей, полезная мощность аккумулятора и ДСК значительно меньше, чем пиковая мощность  $P_{mi}$ , которую чаще всего приводит производитель аккумулятора и ДСК. В случае ДСК пиковая мощность для разряда между напряжениями  $V_0$  и  $V_0/2$ , где  $V_0$  – номинальное напряжение устройства, приводится следующая формула:

$$P_{\rm pi} = \frac{9}{16} \times (1 - EF) V_{\rm oc}^2 / R_{\rm uc} , \qquad (1.10)$$

где  $R_{\rm uc}$  – сопротивление ДСК. Это уравнение учитывает уменьшение напряжения при разряде устройства. Очевидно, что почти во всех случаях мощность суперконденсаторов выше чем у аккумуляторов. Опыт показал, что ДСК можно не использовать в течение нескольких лет и по-прежнему они будут пребывать в практически первоначальном состоянии. Суперконденсаторы могут глубоко циклироваться при высоких скоростях (разряд за секунды) до сотен тысяч и миллиона циклов с относительно небольшими изменениями характеристик (10-20% деградации в емкости и сопротивлении). Это невозможно проделать с аккумуляторами, даже с небольшой глубиной разряда (10-20%). Таким образом, по сравнению с аккумуляторами, ДСК как импульсные устройства высокой мощности обладают следующими преимуществами: более высокий КПД по энергии, обусловленный отсутствием поляризации электродных реакций; более высокая удельная мощность; длительный срок хранения и цикли-



Рис. 3. Диаграммы Рейгона для различных электрохимических перезаряжаемых устройств [14].

рования, отсутствие благородных металлов и других дорогостоящих компонентов. Разность  $(V_{\rm max} - V_{\rm min})$  называют окном потенциалов. Чем шире это окно, тем выше величины удельной энергии и удельной мощности ДСК. Использование неводных электролитов в ДСК с электродами на основе высокодисперсных углеродных материалов позволяет достигать высоких (до 3–3.5 В) значений окна потенциалов, что значительно повышает удельную энергию (см. уравнение (1.7)). Для неводных электролитов высокие значения окна потенциалов действуют также в направлении увеличения удельной мощности (см. уравнение (1.7)), однако в обратном направлении действуют следующие факторы: меньшие величины удельной емкости (вследствие большого размера молекул растворителя по сравнению с микропорами — см. раздел 1.5) и удельной электропроводности по сравнению с водными электролитами. Водные растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и KOH с концентрациями от 30 до 40 вес. % вследствие высокой электропроводности позволяют достигать достаточно высоких мощностей, но низкий интервал рабочих напряжений (около 1 В) снижает энергетические характеристики ДСК. В итоге в каждом конкретном случае следует подбирать оптимальные условия для достижения более высоких величин удельной мощности.

В отличие от аккумуляторов, суперконденсаторы могут функционировать в очень широком диапазоне времен заряда—разряда от долей секунды до часов. В соответствие с этим ЭХСК подразделяются на два основных типа - мощностные, обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. К мощностным ЭХСК относятся двойнослойные конденсаторы. Мощностные суперконденсаторы позволяют проводить процессы заряда и разряда за очень короткие времена (от долей секунды до минут) и получать при этом высокие мощностные характеристики от 1 до десятков кВт/кг в концентрированных водных электролитах. Измерения для высокодисперсных углеродных электродов в режимах работы энергетических ЭХСК обычно дают величины удельной емкости пределах от 50 до 200 Ф/г. Для углеродных материалов были достигнута предельная емкость 320 Ф/г за счет существенного вклада псевдоемкости квазиобратимых редокс-реакций поверхностных групп углей. Таким образом, это уже не в чистом виде ДСК.

Очень широкий диапазон характерных времен заряда-разряда иллюстрируется на рис. 3, на котором приведены диаграммы Рейгона для различных перезаряжаемых электрохимических устройств, которые представляют собой зоны функционирования этих устройств в координатах: удельная мощность-удельная энергия [6, 7]. На этом рисунке представлены различные виды аккумуляторов (свинцовые, никель – металлгидридные и литий – ионные), а также электролитические конденсаторы и ЭХСК. Как видим, диапазон функционирования ЭХСК простирается на 7 порядков характерных времен, что намного порядков больше по сравнению с любым типом аккумуляторов. ЭХСК имеют свою нишу. По сравнению с аккумуляторами они обладают меньшими величинами удельной энергии, но намного большими величинами удельной мощности. Кроме того они на много порядков превосходят аккумуляторы по циклируемости, которая достигает сотен тысяч и даже миллионов циклов, в то время как для аккумуляторов – от нескольких сотен до нескольких тысяч циклов.

#### 1.3. Основы макрокинетики ДСК

Следует отметить, что в большинстве обзоров по ДСК не рассматриваются вопросы макрокинетики, что на наш взгляд, является их недостатком. Принимая, что пористый электрод ДСК является идеально поляризуемым, то в общем случае основными процессами, происходящими при работе ДСК, являются: нестационарный процесс заряжения ДЭС на развитой межфазной поверхности электрод/электролит в порах, диффузионномиграционный перенос ионов в электролите, содержащемся в порах, и омические потери энергии. Из теории пористых электродов следует следующее уравнение для распределения потенциала E по толщине электрода, т.е. по координате x [8]:

$$\kappa \left( \partial^2 E / \partial x^2 \right) = Si(E), \qquad (1.11)$$

где  $\kappa$  — эффективная электропроводность электролита в порах, S — удельная площадь поверхности электрода [см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>], i(E) — зависимость локальной плотности тока i на межфазной поверхности электрод/электролит от потенциала. Плотность тока i определяется заряжением ДЭС:

$$i = C_s \,\partial E / \partial \tau, \tag{1.12}$$

где  $C_{\rm s}$  — удельная емкость ДЭС на единицу площади поверхности,  $\tau$  — время. Для гальваностатического режима граничные и начальные условия для системы уравнений (1.11) и (1.12) имеют вид:

$$I = \kappa (\partial E / \partial x)_{x=L}; \ (\partial E / \partial x)_{x=0} = 0;$$
  
$$E_{(x,\tau=0)} = E_0,$$
 (1.13)

где I — плотность тока на единицу видимой поверхности электрода. Для системы (1.11)—(1.13) в [7] было впервые получено аналитическое решение и оно было сопоставлено с экспериментальными разрядными и зарядными кривыми для симметричного ДСК с двумя одинаковыми электродами из активированной углеродной ткани АУТ-600 с водным электролитом 10 М КОН и с неводным электролитом 1 М LiAlF<sub>4</sub> +  $\gamma$ -бутиролактон (ГБЛ). В результате было получено близкое совпадение расчетных кривых с экспериментальными, что свидетельствует о корректности принятой модели для расчета и оптимизации ДСК.

## 1.4. Пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства высокодисперсных углеродных электродов

Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств высокодисперсных углеродных электродов в ряде работ использовался метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [9–11]. В отличие от других порометрических методов, в том числе БЭТ, МЭКП позволяет не только исследовать пористую структуру любых материалов в максимально широком диапазоне радиусов пор ~от 1 до  $3 \times 10^5$  нм, но и изучать их гидрофильно-гидрофобные свойства. При использовании в качестве измерительной жидкости октана измеряются порометрические кривые для всех пор, а при использовании воды только гидрофильных пор. Этот метод был признан IUPAC [12].

Как уже отмечалось выше, в качестве электродов ЭХСК используются высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ) с удельной поверх-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

<u>900 µm</u>

Рис. 4. СЭМ-фото для АУ-ткань СН900-20.

ностью от 500 до 3000 м<sup>2</sup>/г. Известно, что углеродные материалы в отличие от других материалов обладают переходными гидрофильно-гидрофобными свойствами, т.е. они имеют как гидрофильные, так и гидрофобные поры. В [2] с использованием в качестве измерительных жидкостей октана и воды была исследована АУ-ткань СН900-20. Было устновлено, что эта ткань имеет очень широкий спектр пор: от микропор с радиусами  $r \leq$  $\leq 1$  нм, до макропор с r > 100 мкм, т.е в интервале более 5 порядков. В данной ткани содержатся микропоры, а также макропоры с r > 1 мкм, но практически отсутствуют мезопоры с 1 нм < r < < 100 нм. Микропоры обеспечивают высокую полную удельную поверхность с  $S_{\rm fl} = 1520 \text{ M}^2/\text{г}$ и гидрофильную удельную поверхность  $S_{\rm fl} = 850 \text{ M}^2/\text{г}$ , полная пористость (по октану) равна 86%, гидрофильная пористость 78.5%, а гидрофобная пористость 7.5%.

Из рис. 4 видно, что эта АУТ СН900-20 имеет большой объем макропор с размерами от 1 до 100 мкм.

#### 1.5. Влияние соотношения размеров ионов и молекул с размерами пор

Основным механизмом работы ДСК является заряд—разряд ДЭС в угольном электроде. В [13–18] наблюдаемая емкость  $C_{obs}$  ( $\Phi/\Gamma$ ) была проанализирована и поделена на две части: на емкость за счет поверхности микропор  $S_{micro}$  и на емкость, определяемую поверхностью более крупных пор (в основном мезопор), которая была названа внешней поверхностью  $S_{ext}$ :

$$C_{\rm obs} = C_{\rm ext} \times S_{\rm ext} + C_{\rm micro} \times S_{\rm micro}, \qquad (1.14)$$

где  $C_{\text{micro}}$  и  $C_{\text{ext}}$  являются емкостями, приведенными на 1 м<sup>2</sup> для области микропор и более крупных вольфкович



**Рис. 5.** Зависимости соотношения  $C_{obs}/C_{ext}$  от соотношения  $S_{micro}/S_{ext}$  для различных АУ для неводного (а) и водного (б) электролитов и плотностей тока 100 и 1000 мА/г.

пор, соответственно уравнению (1.14) можно переписать как:

$$\frac{C_{\rm obs}}{S_{\rm ext}} = C_{\rm ext} + C_{\rm micro} \left(\frac{S_{\rm micro}}{S_{\rm ext}}\right).$$
(1.15)

Это предполагает линейную зависимость между параметрами ( $C_{obs}/S_{ext}$ ) и ( $S_{micro}/S_{ext}$ ), оба из которых определяются экспериментально. На рис. 5 показаны соответствующие зависимости для различных активированных углей, охватывающих широкий спектр величин  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{micro}}$  и  $S_{\text{ext}}$ , где  $S_{\text{BET}}$  – площадь удельной поверхности, полученная методом ВЕТ. На одних и тех же углях измерялась емкость в неводных (а) и водных (б) электролитах (1 моль/л TEMABF<sub>4</sub>/PC и 1 моль/л  $H_2SO_4$ , соответственно) при разных плотностях тока 100 и 1000 мА/г. Было показано, что для водного электролита при токе 100 мА/г  $C = 0.12S_{\text{micro}} + 0.29S_{\text{ext}}$ , а при токе 1000 мА/г  $C = 0.10S_{\text{micro}} + 0.28S_{\text{ext}}$ , в то время как для неводного электролита при токе 100 мА/г  $C = 0.05S_{\text{micro}} + 0.20S_{\text{ext}}$ , а при токе  $1000 \text{ MA/r} C = 0.03S_{\text{micro}} + 0.20S_{\text{ext}}.$ 

Соотношения между  $C_{obs}/S_{ext}$  и  $S_{micro}/S_{ext}$  хорошо аппроксимируются линейной зависимостью как для водных, так и для неводных электролитов для двух плотностей тока на рис. 5 [13–18]. Результаты показывают, что вклад микропор и мезопор в измеряемую емкость, т.е.  $C_{\text{micro}}$  и  $C_{\text{ext}}$ , отличаются в водных и неводных электролитах. В неводных электролитах величина *C*<sub>ext</sub> не изменяется при изменении плотности тока и остается около  $0.2 \, \Phi/\text{м}^2$ , но  $C_{\text{micro}}$  очень мала ( $0.04 \, \Phi/\text{m}^2$ ) и уменьшается с ростом плотности тока. В водном электролите, с другой стороны, C<sub>ext</sub> почти постоянна на уровне  $0.3 \, \Phi/m^2$  с быстрым ростом при низкой плотности тока менее 100 мА/г; однако  $C_{\rm micro}$  постепенно уменьшается при увеличении плотности тока. С<sub>тісго</sub> в неводных электролитах намного меньше, чем в водных (около 0.04 и 0.1  $\Phi/M^2$ , соответственно), а величины  $C_{\text{ext}}$  соответственно приблизительно равны 0.2 и 0.3 Ф/м<sup>2</sup>. Эти результаты становятся понятными при учете того факта, что размеры протона H<sup>+</sup> в водном электролите намного меньше, чем размеры катиона ТЕМА<sup>+</sup> в неводном электролите.

## 1.6. Влияние функциональных групп на характеристики ДСК

Известно, что в активированных углях содержится большое количество функциональных поверхностных групп [19, 20], например:



ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

Активированные угли	Катионообменная емкость, ммоль/г	Анионообменная емкость, ммоль/г
Norit	0.56	0.20
CH900	0.06	0.70

Таблица 2. Катионообменная и анионообменная емкость АУ [24]

Эти ФГ встроены в углеродные шестигранники АУ. Данные по исследованию химии поверхности активированных углей АГ-3 и СКТ-6А были получены по стандартизованному методу Боэма [21-23]. Из этих данных видно, что на поверхности обеих марок углей преобладают основные группы, причем на АУ СКТ-6А их в 2 раза больше, чем на угле АГ-3. На угле СКТ-6А отсутствуют фенольные группы, а на угле АГ-3 карбоксильные и фенольные группы. В [20] были получены концентрации гидроксильных, карбоксильных и лактонных функциональных поверхностных групп ( $\Phi\Gamma$ ) исходного и окисленного активных углей АУ Norit DLC Supra 30. Было установлено, что окисление АУ привело к существенному увеличению концентрации ФГ в основном за счет гидроксигрупп. Для ДСК наличие функциональных ФГ на поверхности ВДУМ электродов влияет на электрохимию межфазного состояния углеродной поверхности и на свойства ДЭС, которые включают: смачиваемость, потенциал нулевого заряда, электрическое контактное сопротивление, адсорбцию ионов (емкость), и на характеристики саморазряда. Многие ФГ активированных углей обладают ионообменными свойствами (см. табл. 2).

Таким образом, активированные угли обладают как катионообменными, так и анионообменными свойствами, т.е. являются электроно-ионообменниками. Угли легко хемосорбируют на возлухе молекулярный кислород окружающей среды. Хемосорбция кислорода увеличивается с ростом температуры и формирует различные функциональные группы на углеродной поверхности, например –СООН, =СО, хинон-гидрохинонные и другие. Углерод-кислородные комплексы являются наиболее важными поверхностными группами на углях [25]. Виды ФГ сильно зависят от прекурсоров и условий подготовки углеродного материала. После электрохимического окисления графита на его поверхности увеличивается концентрация сильных и слабых кислотных групп, что было установлено методом титрования. Предварительное электрохимическое окисление приводит к возрастанию емкости графита и АУТ. Из данных импедансных измерений была рассчитана емкость: 160 Ф/г для электродов без окисления и 220 Ф/г для электродов после окисления.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

Добавочный вклад в суммарную емкость обусловлен псевдоемкостью редокс-реакций поверхностных групп.

Кислородные ФГ влияют на стационарный потенциал АУ, который, как оказалось, пропорционален логарифму содержания кислорода или концентрации кислых поверхностных групп. Угли с высоким стационарным потенциалом вызывают нежелательно высокое напряжение при заряде, и это может привести к газовой генерации.

Следует также учитывать, что при накоплении заряда на угольных электродах поверхностные функциональные группы вносят вклад в основную емкость; они могут быстро заряжаться и разряжаться и приводить к существенному росту псевдоемкости.

Одним из примеров обратимых редокс-реакций функциональных ПГ, вносящих вклад в псевдоемкость угольных электродов, является восстановление—окисление циклической диацилпероксидной группы до двух карбоксильных групп по реакции, приведенной на рис. 6 [26].

Наиболее распространенными являются кислородсодержащие [27] И азотосодержащие  $[28-33] \Phi \Gamma$ , хотя существуют и серосодержащие, борсодержащие [34-36] и другие ФГ. Кислородсодержащие функциональные группы образуются при обычной активации и независимо получаются на поверхности при окислении углерода кислородом или HNO3 и в результате электрохимического окисления. Внедрение кислорода вредно для углеродных материалов, использующихся в неводных растворах электролитов, потому что они оказывают неблагоприятное воздействие на надежность конденсаторов в отношении стабильности напряжения, саморазряда, тока



Рис. 6. Вариант механизма поверхностной редокс-реакции пероксидных групп на угле.



**Рис.** 7. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости КПД от тока для ЭХСК на основе АУ Norit.

утечки, и др. И наоборот, кислородсодержащие  $\Phi\Gamma$  увеличивают общую емкость в водном растворе электролита, например, в большинстве случаев, в растворах  $H_2SO_4$ , генерируя псевдоемкость.

### 1.7. Влияние редокс-реакций функциональных групп на КПД по энергии ЭХСК

В [37, 38] было обнаружено влияние редоксреакций функциональных групп (ФГ) на КПД по энергии (это отношение энергии разряда к энергии заряда) ЭХСК на основании измерений гальваностатических кривых с ВДУЭ. Здесь следует подчеркнуть важный факт, что КПД по энергии суперконденсаторов не лимитируется поляризацией электродных реакций, в отличие от аккумуляторов, а ограничивается только омическими потерями энергии. Поэтому в принципе КПД ДСК может приближаться к 100%. Величины удельной энергии, емкости АУЭ на основе АУ Norit были рассчитаны из соответствующих экспериментальных гальваностатических кривых, т.е. из зависимостей напряжения от времени разряда и заряда. На рис. 7 представлены экспериментальная (2) и теоретическая зависимости КПД от тока для симметричного ЭХСК (с двумя одинаковыми электродами) на основе AУ Norit [37]. Как видим, эта зависимость имеет колоколобразный вид. Из этой зависимости видно, что величина КПД при движении в сторону больших токов сначала возрастает, затем достигает максимума КПД (около 90%), а затем уменьшается. Это объясняется тем, что при малых токах в суммарную емкость вносит заметный вклад псевдоемкостной (аккумуляторный) процесс, у которого КПД мал вследствие поляризации электродной



**Рис. 8.** Зависимости емкости АУЭ Norit заряда (I) и разряда (II) от плотности тока для ЭХСК на основе АУ Norit.

реакции, а при больших токах проявляются омические потери. При средних же токах имеет место практически только заряжение ДЭС без псевдоемкостных процессов и омических потерь. Поскольку заряжение ДЭС является обратимым процессом, то и КПД этого процесса максимален. Эта зависимость важна для практики применения ЭХСК для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей, поскольку в этом случае нужно стремиться работать в области максимального КПД. В [37] была развита математическая модель, учитывающая как заряжение ДЭС, так псевдоемкость редокс-реакций ФГ. Из рис. 7 видно, что рассчитанная таким образом зависимость КПД от тока близка к экспериментальной, что подтверждает принятый механизм работы ЭХСК. Из этой зависимости видно, что величина КПД при движении в сторону больших токов сначала возрастает, затем достигает максимума КПД (около 90%), а затем уменьшается. Была развита математическая модель, учитывающая как заряжение ДЭС, так псевдоемкость редоксреакций ПГ.

Как видно из рис. 8, емкость возрастает с уменьшением тока. В области больших токов возрастание достаточно медленное; оно обусловлено снижением омических потерь. Однако при малых токах имеет место резкое возрастание емкости до величин 170 и 240 Ф/г соответственно для разряда и заряда. Это обусловлено появлением существенного вклада псевдоемкости редокс-реакций поверхностных групп.

Влияние редокс-реакций  $\Phi\Gamma$  было также исследовано в суперконденсаторе на основе близкой по свойствам к АУ сажи KJEC 600/Li с неводным электролитом: 1 М раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат (1/3), диэтилкарбонат (1/3), диметилкарбонат (1/3) [42]. Этот электролит позволяет поляризовать электроды до потенциала не менее 4.1 В относительно Li [43]. На рис. 9 приведены интегральные кривые распределения пор по



**Рис. 9.** Интегральные кривые распределения объема пор (V) по эффективным радиусам ( $r^*$ ), измеренные для сажи KJEC 600 МЭКП в октане (1) и в воде (2).

эффективным радиусам, измеренные для сажи КЈЕС 600 МЭКП в октане и в воде.

Из этого рисунка видно, что пористость по октану существенно больше, чем пористость по воде, что говорит о наличии как гидрофильных, так и гидрофобных пор. Величины полной пористости по октану – 7.8 см<sup>3</sup>/г, гидрофильной пористости – 4.9 см<sup>3</sup>/г, гидрофобной пористости 2.9 см<sup>3</sup>/г. Интересно, что в области мелких пор с  $r \sim 10$  нм эти кривые пересекаются, т.е. кривая по воде сдвинута в сторону меньших величин  $r^* =$  $= r/\cos \theta$  по сравнению с октановой кривой. где r – истинный радиус пор, а  $\theta$  – краевой угол смачивания в воде. Поскольку октан практически идеально смачивает все материалы, то для него  $\theta \sim 0$ ; следовательно это пересечение означает, что данный материал (КЈЕС 600) смачивается водой еще лучше, чем октаном. Это явление можно назвать "супергидрофильностью". Его можно объяснить наличием большого количества поверхностных групп, которые гидратируются в воде, что приводит к набуханию материала. Из данных порометрических кривых согласно [30] были рассчитаны величины площади удельной поверхности по октану (2500 м<sup>2</sup>/г) и воде (2600 м<sup>2</sup>/г).

На рис. 10 представлены гальваностатические зарядные и разрядные кривые для суперконденсатора КЈЕС 600/Li для разных удельных токов [38]. Из этих кривых была рассчитана зависимость КПД по энергии от разрядного тока. Как видим, эта зависимость имеет максимум, как и у кривой на рис. 11 для АУ Norit, измеренной в водном электролите 1 N LiClO<sub>4</sub>. Наличие этого максимума объяснено выше. В [38] было осуществлено математическое моделирование, которое учи-





**Рис. 10.** Гальваностатические зарядные и разрядные кривые для суперконденсатора KJEC 600/Li при удельных токах 500, 1000 и 2500 мА/г.

тывает оба этих процесса. Из сопоставления рассчитанных и измеренных зарядно- разрядных кривых, приведенных на рис. 10, видно, что эти кривые вполне удовлетворительно согласуются между собой, что может говорить о корректности модели. Найденные с помощью фитинга плотность тока обмена и удельная емкость ДЭС на истинную поверхность оказываются равны соответственно  $i_{0,ad} = 3.6 \times 10^{-29}$ А/см<sup>2</sup> и  $C_{dl} = 4.7$  мкФ/см<sup>2</sup>. Столь малые токи обмена начинают играть роль при достижении значительных перенапряжений, что видно по изменению наклона кривых заряжения.

#### 1.8. Электролиты, используемые в ДСК

Согласно разделу 1.2, для получения высокой удельной энергии используемые в ДСК электро-



**Рис. 11.** Зависимость КПД по энергии от разрядного тока для суперконденсатора KJEC 600/Li в неводном электролите.

литы должны иметь максимально высокое напряжение разложения и широкую рабочую область потенциалов. Кроме того, они должны обладать устойчивостью в области температур от -30 до +70°С. Основными недостатками водных электролитов являются: низкое разрядное напряжение, узкая рабочая температурная область, высокая коррозионная активность. Неводные жидкие электролиты имеют более высокое напряжение разложения (>2.3 В), широкие области рабочих температур, высокую коррозионную устойчивость [39, 40, 41]. К их недостаткам относятся низкая электропроводность и невысокие величины удельной емкости углеродных электородов, необходимость тщательной изоляции от внешних воздействий, высокая стоимость. Однако ДСК с водными электролитами имеют более высокую общую емкость, чем с неводными, вследствие их значительно большей удельной емкости ДЭС на единицу истинной поверхности.

Емкость ДСК с неводными электролитами увеличивается с уменьшением размера ионов [2]:  $BF_4^- > PF_6^- > Et_4N^- > B_4N^-$ . Потенциал восстановления Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC (пропиленкарбонат) ограничивается разложением Еt<sub>4</sub>N<sup>+</sup> и PC. Многие растворители имеют подобный ограничивающий потенциал 3 В (с. к. э.), который связан с разложением катиона Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>. Были исследованы свойства электролитов, основанных на циклических ароматических солях имидазола [2]. Они имеют высокую электропроводность (>20 мСм/см), широкую область электрохимической стабильности (>3.5 В), высокую растворимость. Емкость ДСК с угольными электродами и электролитами из солей имидазола составила около 125 Ф/г [2]. Часто в ЭХСК в качестве неводных электролитов с относительно высокой электропроводностью используются электролиты с растворителем ацетонитрилом. Недостаток ацетонитрила – его высокая токсичность.

Среди неводных электролитов особое место занимают так называемые ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой органические соли, жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. Они состоят из большого органического катиона и существенно меньшего по размерам неорганического или органического аниона. По сравнению с обычными электролитами ИЖ не содержат растворитель. Повышенное внимание к ионным жидкостям обусловлено наличием у них таких свойств, как широкий интервал жидкого состояния (>300°С); некоторые ионные жидкости характеризуются относительно высокой ионной проводимостью [>10<sup>-4</sup> (Ом см)<sup>-1</sup>] и широким окном потенциалов, негорючестью, способностью функционировать в высокотемпературных режимах, которые не достижимы для электролитов. других жилких нелетучестью (очень низкое давление паров); и взрывобезопасностью; большинство ИЖ нетоксичны. В ряде работ исследовали применение ионных жидкостей в качестве электролитов в ЭХСК [42-55]. Наиболее широко используемыми в ЭХСК являются соли имилазолия и пирролидиния, которые облают наиболее высокой электропроводностью, в то время как окно электрохимической стабильности (ОЭС) достигает даже 5 В (однако эти данные получены только для гладких электродов); хотя при этом пока не достигнута высокая циклируемость. Видимо, существует пока еще не установленная причина, почему для пористых электродов реальное окно потенциалов существенно меньше. В [42, 56-62] были разработаны квазитвердотельные углеродные суперконденсаторы с ИЖ (гидросульфат IL-1-этил-3-метилимидазолия (EMIHSO<sub>4</sub>)) на основе полимерной смеси поливинилового спирта и поливинилпирролидона и были получены высокая удельная емкость 485 Ф/г и удельная энергия 24.3 Вт ч/кг с длительной циклической работой до 5000 циклов при окне ОЭС 1.6 В.

Для получения высокой емкости ЭХСК с ИЖ должны иметь достаточно большой объем мезопор с размерами, большими, чем размер крупных катионов ИЖ. Однако, с другой стороны емкость ДСК пропорциональна удельной поверхности. Следовательно, удельная поверхность углеродных пористых электродов должна определиться именно мезопорами, а не микропорами. В [44] были разработаны ЭХСК с АУ-электродами и с электролитом на основе ИЖ, АУ-электроды на основе биомассы обладали сверхвысоким объемом мезопор 1.85 см<sup>3</sup>/г и площадью удельной поверхности 1771 м<sup>2</sup>/г. Была получена емкость ДЭС до 188 Ф/ г при плотности тока 1 А/г, высокая удельная энергия 80 Вт ч/кг и удельная мощность 870 Вт/ кг с длительной циклической работой до 5000 циклов при окне ОЭС 2.7 В. В [45] сообщается о достижении в ЭХСК с ИЖ ОЭС до 4.0 В, удельной энергии 20 кВт ч/кг и удельной мощности 3.1 кВт/кг при циклируемости до 1000 циклов. Как видим, большая величина ОЭС была достигнута при невысокой циклируемости. В [50] была развита теория для описания влияния небольшого количества воды, растворенной в ионной жидкости вблизи поверхности электрода. Были описаны короткодействующие взаимодействия между ионами, молекулами воды и электродом. Было исследовано: (1) специфическое взаимодействие ионов и молекул с электродом, которое отвечают за их специфическую адсорбцию; (2) гидрофильность/гидрофобность ионов. Получены изотермы электросорбции в зависимости от падения по-

тенциала в ДЭС. Было рассчитано влияние электросорбшии воды на дифференциальную емкость ДЭС. Эта интересная работа, являющаяся практически первой в области теории ДСК с ИЖ, представляет существенный интерес, однако она развита для гладких электродов и не учитывает влияние пористой структуры реальных ДСК, что нам представляется важным, поскольку на практике для ДСК с пористыми электродами не удается получить максимальных величин ОЭС.

#### 1.9. Нанопористые угли, полученные разными методами

1.9.1. Активированные угли (АУ). АУ являются одними из наиболее распространенных электродных материалов для ЭХСК [1, 2, 4, 6, 7, 13, 63-69]. Обычно АУ получают в процессе карбонизации и последующей активации целого ряда природных и синтетических углеродсодержащих материалов. Для приготовления АУ могут быть использованы растительное и животное сырье (древесина, сахар, кокос, скорлупа орехов, фруктовые косточки, кофе, кости и др.), минеральное сырье (торф, угли, пек, смола, кокс), синтетические смолы и полимеры. В ходе карбонизации происходит разложение исходных веществ (прекурсоров) и удаление неуглеродных элементов. В процессе газовой активации водяным паром, диоксидом углерода и кислородом при температурах 500-900°C имеет место окисление, выгорание части неорганизованного углерода и элементарных кристаллитов и формирование развитой пористой структуры частиц АУ. Применяют также жидкофазную активацию с применением щелочи и азотной кислоты. В зависимости от технологии изготовления измеренная методом БЭТ удельная площадь поверхности активированных углей находится в очень широком диапазоне от ~500 до 3000 м<sup>2</sup>/г. АУ содержат три вида пор: микропоры, мезопоры и макропоры, причем наибольший вклад в величину площади удельной поверхности вносят микропоры, а затем мезопоры (см. раздел 1.4). Одновременно с изменением пористой структуры углеродных материалов в ходе их обработки происходит формирование химической поверхностной (двумерной) структуры и изменение электрофизических характеристик. Химический состав поверхности АУ, их электрофизические характеристики и пористая структура оказывают важнейшее влияние на электрохимические и емкостные свойства ЭХСК. Величины удельной емкости за счет заряжения ДЭС обычно находятся в пределах от 50 до 200  $\Phi/\Gamma$ . Установлено, что с увеличением тока для гальваностатических кривых и скорости развертки потенциала происходит уменьшение емкости.



Рис. 12. Вольт-фарадные циклические кривые для АУТ СН900-20. Скорости развертки потенциалов 0.5 (кривая 1), 1.0 (2) и 2.0 мВ/с (3, 4).

Обычно угольные электроды в водных растворах циклируют в диапазоне потенциалов от 0 до 1 В (о. в. э.). Нижний предел потенциалов обусловлен выделением водорода на металлических токоотводах, а верхний предел – окислительной коррозией угля. В [68, 69] при исследовании электродов на основе активированного угля ADG и активированных угольных тканей (АУТ) СН900-20 и ТСА были применены графитовые токоотводы. Это позволило циклировать эти электроды в максимальном диапазоне потенциалов от -1 до 1 В (о. в. э.) вследствие высокого перенапряжения выделения водорода на графите и угле. Данные, полученные методом ЦВА, для более наглядного представления применительно к емкостным свойствам, особенно измеренные при разных скоростях развертки потенциала (w), удобно представлять в виде вольт-фарадных кривых, построенных в координатах дифференциальная емкость (C)-потенциал (E), где  $C = I d\tau/dE = I/w, I - I/w$ ток,  $w = dE/d\tau$ ,  $\tau$  – время. На рис. 12 для АУТ СН900-20 приведено сравнение циклических вольт-фарадных кривых, измеренных в 48.5% H<sub>2</sub>SO₄ при разных величинах *w* в двух областях потенциалов: в области обратимости (от 0.25 до 0.8 В) и в области глубокого заряжения (от -0.5 до 0.8 В). Из кривой 4, измеренной в области обратимости следует, что здесь имеет место практически только заряжение ДЭС. Из этой кривой следует, что величина емкости ДЭС равна 170 Ф/г. В области отрицательных потенциалов (<-0.1 В) (кривые 1-3) наблюдается протекание фарадеевских процессов с очень большой псевдоемкостью.

Методом гальваностатических кривых была измерена зависимость величины количества электричества Q в 40.3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> после длительного заряда при потенциале E = -250 мВ. Величина Q

2021

том 57

ЭЛЕКТРОХИМИЯ



**Рис. 13.** Зависимость максимального удельного заряда АУЭ СН900-20 от концентрации серной кислоты для времени потенциостатического заряда 18 ч.

очень быстро возрастала при очень малых временах заряда в секунды и минуты, и далее продолжала очень медленно возрастать в течение многих десятков часов. Такой очень медленный рост можно объяснить очень медленной диффузией атомов водорода. Известно, что наиболее низкие коэффициенты диффузии имеют место в твердой фазе, на порядки ниже, чем в жидкой фазе. В связи с этим было предположено, что протекание процесса интеркаляции водорода в углерод АУ контролируется замедленной твердофазной диффузией водорода. Было установлено, что сопротивление АУ-электрода возрастает со временем глубокого катодного заряжения. Эта зависимость объясняется изменением химического состава твердой фазы электрода в процессе заряжения: от С к С<sub>x</sub>H, а в пределе до С<sub>6</sub>H. Максимальный удельный заряд – 1560 Кл/г, что соответствует удельной емкости 1110 Ф/г – был получен после заряда в течение 22 ч при потенциале E = -0.31 В (о. в. э.) в 56.4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Эта величина емкости намного превосходит соответствующие величины, полученные в литературе для углеродных электродов. Как указано выше, удельный заряд, обусловленный заряжением ДЭС, для СН900-20 равен 240 Кл/г. Разность 1560 Кл/г – 240 Кл/г = = 1320 Кл/г. Поскольку согласно закону Фарадея для получения соединения С<sub>6</sub>Н требуется затратить именно 1320 Кл/г, то это доказывает образование в пределе катодного заряжения АУ именно соединения неизвестного ранее соединения  $C_6H$ , т.е. гидрида углерода или карбида водорода, т.е. средняя удельная емкость 860 Ф/г. Была развита и подтверждена экспериментально математическая модель, описывающая процессы заряда-разряда АУ-электродов и учитывающая заряжение ДЭС, интеркаляцию водорода в углерод и его нестационарную твердофазную диффузию, электродную



**Рис. 14.** Фитинг разрядной кривой для плотности тока 2 мА/см<sup>2</sup>. І – экспериментальная, ІІ – расчетная кривые.

кинетику, ионный перенос по толщине электрода и характеристики его пористой структуры.

На рис. 13 приведена зависимость максимального удельного заряда СН900-20 от концентрации серной кислоты для времени потенциостатического заряда 18 ч.

Как видим, удельный заряд возрастает с увеличением концентрации серной кислоты. Как известно, в концентрированных растворах серной кислоты происходит ее интеркаляция в графит и в графитоподобные материалы, возрастающая с ростом этой концентрации. При этом происходит расширение щели между графеновыми слоями, куда проникает кислота, и в данном случае имеет место двойная интеркаляция. Серная кислота интеркалирует в АУ, расширяя межслоевое (межграфеновое) пространство, и в это пространство при глубоком катодном заряжении АУ устремляются атомы водорода. Затем они взаимодействуют с графеновыми слоями с образованием в пределе соединения C<sub>6</sub>H [68, 69] (гидрид углерода или карбид водорода). В [68, 69] была разработана двумерная математическая модель заряда-разряда ВДУМ, учитывающая заряжение ДЭС, интеркаляцию водорода в углерод, твердофазную диффузию водорода, кинетику Батлера-Фольмера [70], ионный перенос и распределение потенциала в пористом электроде. На рис. 14 представлен фитинг разрядной кривой для плотности тока 2 мА/см<sup>2</sup>. Как видим, расчетная кривая близка к экспериментальной, что говорит о корректности принятой математической модели. На основании этого фитинга была получена величина коэффициента твердофазной диффузии водорода в углерод АУ



**Рис. 15.** ЦВА-кривые для АУ АГ-3 в 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Скорости развертки потенциала, мВ/с: 0.5 (*1*), 1.0 (*2*), 2.0 (*3*, *4*) [72].

 $10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ , а также плотность тока обмена интеркаляции водорода  $0.5 \times 10^{-8} \text{ A/см}^2$ .

Из рис. 15 следует, что при заряжении—разряжении АУ-электрода СН900-20 вклад в емкость вносят заряжение ДЭС, псевдоемкость процесса интеркаляции водорода в углерод, а также псевдоемкость редокс-реакций ПГ [69, 72].

На рис. 16 приведены ЦВА-кривые для АУЭ Norit, исходного, восстановленного и окисленного, при скорости развертки потенциала 5 мВ/с [21]. Как видим, у окисленного угля, обладающего большим количеством ПГ, имеет место существенная псевдоемкость за счет редокс-реакций ПГ.

**1.9.2. Шаблонные (templated) пористые угли.** Методом шаблонов изготавливают как микропористые, так и мезопористые угли в зависимости от самих шаблонов и сырья [13, 71]. Метод заключается в пропитке мелкопористых прекурсоров органическим растворителем (например, фурфуриловым спиртом), карбонизации его в мелких порах и в растворении прекурсора.

Путем карбонизации прекурсоров в наноканалах различных типов цеолитов были приготовлены микропористые угли (цеолит-шаблонный углерод ZTC), в том числе уголь с самым высоким значением  $S_{\text{BET}}$  и общим объемом пор 4000 м<sup>2</sup>/г и 1.8 см<sup>3</sup>/г, соответственно. Поскольку поры, образованные в ZTC, возникли из цеолитных каналов, они имели однородные по размеру и морфологии микропоры, а также небольшую долю мезопор. ЦВА-кривые ZTC в неводном растворе показали непрямоугольные кривые, что указывает на наличие псевдоемкости в основном в ре-



**Рис. 16**. ЦВА-кривые для АУЭ Norit, исходного, восстановленного и окисленного, при скорости развертки потенциала 5 мВ/с [22].

зультате кислородных функциональных групп на поверхности углерода, однако величина  $C_{\rm g}$  не коррелирует с содержанием кислорода. Для большинства ZTCs результаты показали очень хорошую скорость разряда, т.е. почти постоянную емкость даже при высокой плотности тока, в 2 А/г в дополнение к высоким значениям  $C_{\rm g}$ . Подобная скорость разряда связана с трехмерно-упорядоченной системой микропор, что дает низкое сопротивление в микропорах.

1.9.3. Карбидные производные углерода. Из различных карбидов металлов (TiC, B<sub>4</sub>C, SiC и др.) можно изготавливать высоко-микропористые угли путем термообработки при температуре от 400 до 1200°С в потоке Cl<sub>2</sub>, который растворяет металлы и кремний [72]. S<sub>вет</sub> составляет 1000-2000 м²/г. Пористая структура этих углей сильно зависит от карбидных исходников и температуры термообработки (ТТО). В этих карбид-производных углях до 800°С формируются в основном микропоры, но при нагревании выше 800°С начинают преобладать мезопоры, и как следствие,  $S_{\rm BFT}$  имеет максимумом при 800°C для большинства углей. С помощью этих карбидных микропористых углей были созданы ЭХСК и изучено их поведение в различных неводных и водных электролитах, а также обсуждались эффекты влияния размеров ионов электролитов и молекул органических растворителей. Для ТіС-производные угли были изготовлены при 500-1000°C, в результате чего средние размеры микропор и  $S_{\rm BET}$  изменялись от 0.7 до 1.1 нм и от 1000 до 1600 м<sup>2</sup>/г. В<sub>4</sub>С производные углерода дали хорошие результаты по скоростям работы в растворе КОН и 86%-ное удержание емкости при изменении скорости развертки потенциала от 2 до 50 мВ/с.

Анализ емкостей КУ из SiC (электролит – ионная жидкость) в широком интервале потенциалов показал приблизительную пропорциональность среднеинтегральной удельной емкости и удельной поверхности для КУ-600С и КУ-1500С. Оценка предельной величины емкостей глубокого катодного заряжения дает 1500 Кл/г для SiC-600С и 1250 Кл/г для TiC-600С. Они согласуются с предельной величиной емкости в 1560 Кл/г (или 1100 Ф/г), полученной ранее для активированной углеродной ткани CH900-20 (см. раздел 1.9.1). Эта величина обусловлена образованием соединения C<sub>6</sub>H.

В [73] были синтезированы карбидные угли на основе TiC с использованием никелевого катализатора. Варьирование количества катализатора позволяло заданным образом изменять пористую структуру карбидного угля. В результате получалась удельная поверхность в интервале от от 1500 до 300 м<sup>2</sup>/г. В [74] для изготовления прекурсора SiC был применен известный в промышленности метод для производства полиорганосилсесквиоксанов с различным соотношением фенильных и винильных функциональных групп, которые затем подверглись пиролизу с получением оксикарбидов кремния. Такие керамические материалы на основе полимера хорошо подходят в качестве прекурсора для карбидных материалов. Удаление кремния и кислорода в результате хлорного травления при 1200°С приводило к образованию нанопористого углерода с удельной поверхностью от 2014 до 2114 м<sup>2</sup>/г. В результате такие карбидные угли являются привлекательными для электродов суперконденсаторов большой мощности. Для таких ЭХСК при низких скоростях в 1 М тетрафторборате тетраэтиламмония в ацетонитриле была получена емкость 116  $\Phi$ /г при 5 мА/г и 80  $\Phi$ /г при очень высоких скоростях (100 А/г). В последние годы в качестве прекурсора карбидных углей стали использовать WC. В [75] испытания в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, полученных таким образом ДСК, дали довольно высокую удельную емкость 477 Ф/г.

1.9.4. Углеродные аэрогели и ксерогели. Аэроге́ли — класс материалов, представляющих собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Такие материалы обладают рекордно низкой плотностью и демонстрируют ряд уникальных свойств: твердость, прозрачность, жаропрочность, чрезвычайно низкую теплопроводность и т. д. Аэрогели относятся к классу мезопористых материалов, в которых поры занимают более 50% объема. Как правило, этот процент достигает 90–99%, а плотность составляет от 150 до 1 мг/см<sup>3</sup>. Изменение условий получения углеродных аэрогелей привело к сильному влиянию на емкость ЭХСК [13, 76]. В [76] для приготовления аэрогеля бамбуковые волокна сначала растворяли в водных растворах NaOH/мочевина, затем гель выдерживался при  $-20^{\circ}$ C в течение 12 ч с последующим погружением в регенерационную ванну с деионизованной водой. Затем гидрогель целлюлозы был заморожен в жидком азоте в течение 48 ч. В процессе прокаливания под потоком аргона аэрогели нагревали до различных температур (700, 800, 900, 1000°C). После этого процесса карбонизации аэрогель активировали водным раствором KOH. Полученные образцы аэрогеля имели плотность от 10 до 20 мг/см<sup>3</sup>, удельную поверхность от 920 до 1085 м<sup>2</sup>/г. В ЭХСК с электродами из аэрогеля в 6 М КОН была получена высокая емкость 381  $\Phi$ /г.

Ксерогели представляют собой гели, из которых удалена жидкая среда, так что структура оказывается сжатой, а величина пористости — до некоторой степени пониженной за счет сил поверхностного натяжения, действовавших в процессе удаления жидкости. Ксерогели представляют собой ансамбль соприкасающихся шаровидных частиц, размеры и плотность упаковки которых зависят от способа приготовления. Значение  $C_{\rm g}$  для углеродного ксерогеля увеличивалось с 110 до 170 Ф/г при активации СО<sub>2</sub>. Такое изменение  $C_{\rm g}$  связано с существенным увеличением  $S_{\rm micro}$  от 530 до 1290 м<sup>2</sup>/г вместе с увеличением  $S_{\rm meso}$  от 170 до 530 м<sup>2</sup>/г [2].

**1.9.5.** Углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными для применения в качестве электродных материалов ЭХСК [77–84]. Их отличительными чертами являются не только большая площадь открытой поверхности и разные пространства для хранения ионов электролита, но также их высокая электропроводность.

Внешняя поверхность стенок УНТ состоит в основном из базальной плоскости графита. На такой идеальной поверхности, как у УНТ, вследствие высокой поляризации большая емкость ДЭС имеет место при широком окне потенциалов. Большинство из УНТ соединены друг с другом за счет сил Ван-дер-Ваальса, где только внешние трубки в пучке подвергаются воздействию электролита и расслоению пространства между трубками, которое с трудом используется для формирования ДЭС. Внутренняя поверхность нанотрубок в принципе также подходит для проникновения ионов электролита, однако здесь есть определенные ограничения: во-первых, вследствие очень малого внутреннего диаметра (1.3-1.6 нм) большинство ионов не может проникнуть внутрь нанотрубок, во-вторых, из-за гидрофобности внутренней поверхности водные электролиты не смачивают это внутреннее пространство. Межслоевое пространство в стенках многостенных нанотрубок может быть доступным для интеркаляции ионов электролита, таких как Li<sup>+</sup>. Таким образом, может быть возможной как интеркаляция, так и фарадеевская реакция, давая при этом псевдоемкость.

В ряде работ для ДСК на основе ОСУНТ в сернокислотном электролите были получены высокие мощностные характеристики — более 20 кВт/кг при очень высоких плотностях тока до нескольких сотен А/г. Такие высокие мощностные характеристики объясняются регулярной структурой пор, расположенных между отдельными нанотрубками и их тяжами [77]. Регулярность пористой структуры означает практическое отсутствие извилистых и гофрированных пор, а значит, максимальную электропроводность электролита в порах.

Для некоторых тщательно очищенных от примесей ОСУНТ было обнаружено появление на кривых ЦВА характерного участка потенциалов с резким падением емкости, что отличает ОСУНТ от других углеродных материалов [2, 77]. Сравнение средней емкости и емкости в области провала показывает соотношение около 3 : 1, а ширина области провала около 500 мВ. Анализ возможных объяснений подобного вольт-амперного поведения ОСУНТ показывает прямую корреляцию между наблюдаемым эффектом и полупроводниковыми свойствами нанотрубок. С увеличением концентрации серной кислоты потенциал локализации провала смещается в отрицательную область, приводя к некоторому росту перенапряжения выделения водорода. Благодаря подобному эффекту максимальное напряжение для суперконденсаторов с ОСУНТ-электродами в серной кислоте может достигать 1.4 В. Для того, чтобы использовать внутреннюю поверхность ОСУНТ, было проведено раскрытие отверстий на концах трубок путем окисления. Если внутренняя поверхность открытых ОСУНТ может быть полностью использована для формирования ДЭС, то в пределе емкость должна удваиваться. При оптимизации условий окисления супер-ОСУНТ были получены  $S_{\text{BET}}$  более 2000 м<sup>2</sup>/г, а конденсатор, использующий TEABF<sub>4</sub>/PC, дал очень высокие величины удельной энергии (24.7 Вт ч/кг) и удельной мощности (98.9 кВт/кг). Основным недостатком ОСУНТ является их большая дороговизна. которая в ближайшее время не дает возможности их широкого практического применения.

По сравнению с ОСУНТ, свойства конденсаторов на основе двухстенных углеродных нанотрубок (ДСУНТ) не были столь часто публикуемы, потому что чистые ДСУНТ очень трудно получить. В принципе ДСУНТ и многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) обладают

меньшей площадью поверхности для формирования ДЭС по сравнению с ОСУНТ [13, 80, 81]. С другой стороны, было опубликовано множество работ по емкости МСУНТ, так как они относительно легко синтезируются и значительно дешевле по сравнению с ОСУНТ [2, 13, 83]. В зависимости от методов синтеза и модификаций были получены различные типы МСУНТ с различными величинами удельной поверхности. Их удельные емкости, полученные в водных и неводных электролитах, составляют от 10 до 100 Ф/г. Однако они не столь велики по сравнению АУ. С другой стороны, надо отметить, что объемная емкость  $C_{
m v}$  относительно высока из-за большой объемной плотности МСУНТ. Синтез МСУНТ часто проводится пиролизом этилена с использованием катализаторов, например, Fe-Co.

В [84] отмечается что емкость ДЭС для водных электролитов ограничивается гидрофобностью микропор и поэтому эта емкость недостаточно велика (93  $\Phi/\Gamma$ ) по сравнению с графенами. Поэтому в последнее время УНТ часто используются в качестве электропроводных дисперсных носителей для неэлектропроводных оксидов металлов или для некоторых электронопроводящих полимеров [80, 81]. И действительно, в последние 10 лет публикуется очень мало работ по применению УНТ в ДСК.

1.9.6. Графены и их производные. В последнее время в качестве перспективных электродных материалов для ЭХСК стали использовать графены и их производные [6, 75, 84-100]. Графены были открыты всего около 10 лет назад, за что их создатели получили Нобелевскую премию. И практически сразу были обнаружены замечательные свойства графенов, которые открывают широкие возможности их применения в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в химических источниках тока и в электрохимических конденсаторах в частности. Единичный слой графенового листа обеспечивает удельную внешнюю поверхность вплоть до 2675 м<sup>2</sup>/г, доступную для жидкого электролита, по сравнению с внешней удельной поверхностью приблизительно 1300 м<sup>2</sup>/г для единственной ОСУНТ. Графеновые слои образуют пластинки из нескольких единичных графеновых слоев, в результате чего доступная для электролита поверхность уменьшается. Тем не менее, в последнее время были получены обнадеживающие результаты для ЭХСК с графеновыми электродами. Часто графеновые электроды кроме емкости ДЭС обладают также псевдоемкостью фарадеевских редокс-реакций.

Восстановленный оксид графена (ВОГ) был получен по модифицированному методу Хаммерса. Согласно этой методике исходный порошок



**Рис. 17.** Зависимости удельной емкости от удельного тока (а) и зависимости удельной емкости в 30 вес. % КОН от числа гальваностатических циклов заряда/разряда (б) при удельном токе 0.1 А  $r^{-1}$  для двух электродов на основе ВОГ с величинами удельной поверхности 450 м<sup>2</sup>/г (*1*), 520 м<sup>2</sup>/г (*2*).

графита при перемешивании и охлаждении добавлялся в смесь концентрированных серной и азотной кислот, и через некоторое время в эту же смесь добавлялось трехкратное по отношению к графиту количество перманганата калия. Затем к ней добавляют раствор пероксида водорода и через час разбавляют троекратным количеством дистиллированной воды. После отстаивания в течение нескольких часов верхний прозрачный слой декантируют. Взвешенный осадок фильтруют, промывают дистиллированной водой и сушат при комнатной температуре до постоянного веса. В результате получают сухой порошкообразный оксид графита, который восстанавливают методом быстрого нагревания до температуры 1000°С. В момент восстановления происходит расслоение материала с многократным увеличением его объема (эксфолиация). Конечный продукт представляет собой порошок из тонких монослоев, содержащих от 1 до 10 графеновых монослоев в пластинках, которые имеют разброс по размерам от 1 до 10 мкм в латеральном направлении. Эти монослои в свою очередь группируются в агломераты, между которыми образуются поры с широким (в 4-5 порядков) спектром размеров: микропоры, мезопоры и макропоры [89, 100]. Графеновые электроды отличаются высокой обратимостью зарядно-разрядных процессов. Это наглядно видно из рис. 17, на котором приведены зависимости удельной емкости от удельного тока и от числа гальваностатических циклов заряда/разряда для двух разных электродов с площадью удельной поверхности 450 и 520 м<sup>2</sup>  $\Gamma^{-1}$ , изготовленных на основе ВОГ, который наносился на никелевый войлок. Электрохимические измерения проводились

в 30 вес. % КОН [13]. Как видим, при изменении на порядок удельного тока емкость почти не изменилась. Также видно, что в течение 500 циклов емкость практически оставалась постоянной.

В [99] было установлено, что оксид графена обладает протонной проводимостью, а в [100] на этом основании был изготовлен суперконденсатор, состоящий из сепаратора из оксида графена и двух электродов на основе восстановленного оксида графена. В [98] были получены новые нанокомпозиты на основе частиц сульфида кобальта ( $Co_3S_4$ ), в форме нанолистков из углеродных нанотрубок (УНТ)/ВОГ. В качестве оптимального электрода был выбран электрод rGO100-CNT50-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, который показал отличные электрохимические характеристики со сверхвысокой удельной емкостью 977  $\Phi$  г<sup>-1</sup> при 1 А г<sup>-1</sup> и замечательную возможность увеличения скорости до 63% после увеличения плотности тока в 40 раз. При этом получена максимальная удельная энергия 43.5 Вт ч  $\kappa \Gamma^{-1}$  и удельная мощность до 6.9  $\kappa B$ т  $\kappa \Gamma^{-1}$ .

## 2. ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРЫ (ПсК)

Как было отмечено выше, согласно Конвею, электрохимические суперконденсаторы (ЭХСК) – это такие электрохимические устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические зарядно-разрядные процессы, и форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т.е. близка к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов [1]. К ЭХСК, кроме двойнослойных ЭХСК, относятся также так называемые псевдоконденсаторы (ПсК), на электродах которых протекают быстрые квазиобратимые фарадеевские процессы, т.е. редокс-реакции заряда—разряда. Емкость ПсК-электродов, как правило, больше, чем емкость ДСК-электродов. Поскольку ПсК-электроды изготавливаются с высокой удельной поверхностью, то в их емкость вносит вклад как псевдоемкость фарадеевских реакций, так и емкость ДЭС. Псевдоконденсаторные электроды подразделяются на три основных типа: электроды на основе неорганических соединений переходных металлов (оксидов, сульфидов, нитридов и др.), на основе ЭПП и на основе мономерных редокс-систем [1, 2, 101–104].

#### 2.1. Электроды на основе неорганических соединений переходных металлов

В ПсК-электродах часто используются оксиды металлов переменной валентности [1, 2, 105–110]. Исторически сначала были исследованы оксилы металлов платиновой группы. ЦВА для Ru подобны ЦВА для Pt. Однако, в отличие от Pt, на Ru при последующем циклировании происходит рост оксидной пленки [1]. Электрический заряд на электроде из оксида Ru накапливается за счет емкости ДЭС и фарадеевской псевдоемкости. связанной с изменением степени окисления Ru в оксидной пленке. Обратимый окислительно-восстановительный процесс происходит в области потенциалов от 0.05 до 1.5 В ( $E_{\rm H}$ ) с образованием Ru(II), Ru(III), Ru(IV), Ru(VI). В указанной области потенциалов ток практически не зависит от потенциала. Подобное поведение проявляет и IrO<sub>2</sub>, но для него емкость в большей степени зависит от потенциала. Были исследованы оксид Ru и гидрат оксида Ru в качестве электродов для ПсК. Электрохимические реакции, происходящие в таких ПсК, имеют следующий вид:

Положительный электрод

 $HRuO_2 \leftrightarrow H_{1-\delta}RuO_2 + \delta H^+ + \delta e.$  (2.1)

Отрицательный электрод

 $HRuO_{2} + \delta H^{+} + \delta e \leftrightarrow H_{1+\delta}RuO_{2}.$  (2.2)

Общая реакция

$$2HRuO_2 \leftrightarrow H_{1-\delta}RuO_2 + H_{1+\delta}RuO_2, \qquad (2.3)$$

где  $0 < \delta < 1$ , а RuO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>RuO<sub>2</sub> представляют положительный и отрицательный электроды в полностью заряженном состоянии. Протоны перемещаются от одного электрода к другому через сепаратор во время заряда и разряда. Удельная емкость электрода, состоящего из пленки RuO<sub>2</sub>, возрастает с увеличением его удельной поверхности. В аморфной фазе RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O окислительновосстановительные реакции происходят не только на поверхности, но и в объеме. Удельная емкость электрода из аморфной фазы  $RuO_2 xH_2O$  достигает 770 Ф/г. Для увеличения электропроводности электрода порошок аморфного  $RuO_2$  был смешан с высокопористой сажей. Удельная емкость такого композитного электрода, состоящего из 80 вес. %  $RuO_2$  и 20 вес. % сажи, составила 570 Ф/г. ПсК с подобными оксидными электродами высоко обратимы. Их емкость изменялась незначительно даже после длительного циклирования в течение 800 тысяч циклов.

В [111] были измерены гальваностатические кривые для трех положительных электродов, содержащих 15 и 30% Ru. Было установлено, что с увеличением содержания рутения емкость ПсК возрастает.

В последние годы в качестве материала для псевдоемкостного электрода стали активно изучать оксиды марганца, как еще одного металла с переменной валентностью, который намного дешевле рутения. Чаще всего исследуют  $MnO_2$ . Обычно его наносят на высокодисперсные ВДУЭ. В частности, была разработана методика изготовления гидротермически восстановленного оксида графена (ВОГ)/ $MnO_2$  путем погружения ВОГ в смешаный раствор 0.1 М КМ $nO_4$  и 0.1 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на различные периоды времени [112]. Предложен механизм осаждения  $MnO_2$  в ВОГ который иллюстрируется следующей реакцией

$$4MnO_{4}^{-} + 3C + H_{2}O =$$
  
= 4MnO\_{2} + CO\_{3}^{2-} + 2HCO\_{3}^{-}. (2.4)

Основным результатом электрохимических исследований был следующий: удельная емкость ВОГ/MnO<sub>2</sub>-200-электрода достигала 211.5 Ф/г при скорости развертки потенциала 2 мB/с. Кроме того, электрод показал хорошую циклируемость и стабильность.

Среди большого количества оксидов марганца. обсуждаемых в литературе, системы Li-Mn-O и Na-Mn-O получили наибольшее внимание из-за их туннельных или многоуровневых кристаллических структур, которые облегчают процессы литий/натрий интеркаляции-деинтеркаляции. Представляет интерес для ЭХСК также соединение  $Na_2Mn_5O_{10}$ . В водном растворе 0.5 M  $Na_2SO_4$ была получена удельная емкость 178 Ф г<sup>-1</sup>. Электрохимические измерения были проведены также в органических электролитах типа LiClO<sub>4</sub>/PC или LiPF<sub>6</sub>/гамма-бутиролактон (ү-БЛ) при комнатной температуре. Было показано, что композитный электрод V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C при соотношении 0.7 по весу дает в электролите 1 М LiClO<sub>4</sub>/пропиленкарбонат 54% от идеальной емкости в 360 мА ч/г (4.2-2.0 В), отнесенной к массе  $V_2O_5$ , даже при очень высокой скорости разряда при 150°С, т.е. при



Рис. 18. Структурные формулы для ЭПП (А): (а) транс-полиацетилена, (б) цис-полиацетилена, (в) поли (п-фенилена), (г) полианилина (PAni), (д) поли (н-метилена) (PNMA), (е) полипиррола (PPy), (ж) политиофена (PTh), (з) поли(3,4этилендиокситиофена) (PEDOT), (и) поли (3-(4-фторфенил)тиофена) (PFPT), (к) поли (циклопента [2,1-b;3,4-дитиофена-4-один]) (PcDT), Б: Мg полипорфина.

54 А/г V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Были также предложены электроды, состоящие из тройных оксидов Ti-V-W-O/Ti и Ті-V-W-O/С. Тонкие пленки оксидов и сульфидов переходных металлов LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>,  $TiS_2$ ,  $V_2S_5$  толщиной от 5 до 15 мкм, осажденные на подложках из Al или нержавеющей стали. были исследованы в качестве электродов для ПсК [113]. Электролит – раствор LiAsF<sub>6</sub> в ПК (пропиленкарбонат). Электроды из нитрида Ті электрохимически стабильны в щелочном электролите в широком интервале температур (-55°...100°С). Их удельная емкость составила 125 мФ/см<sup>2</sup>. В качестве заменителей дорогого RuO2 предложены также нитриды Mo: Mo<sub>2</sub>N и MoN, полученные осаждением на Ті-подложку. Важное различие между нитридными пленками и RuO<sub>2</sub> заключается в том, что область потенциалов обратимой емкости для нитридных пленок составляет только ~0.7 В, в то время как для RuO<sub>2</sub> эта область со-

**Таблица 3.** Величины удельной электропроводности для ряда ЭПП, применяющихся в ПсК

Полимер	Электропроводность, См см <sup>-1</sup>
Полианилин	0.1–5
Полипиррол	10-50
Полиэтилендиокситиофен	300-500
Политиофен	300-400

ставляет ~1.4 В. В [106] исследованы композиты на основе нитридов/оксинитридов металлов в качестве суперконденсаторных электродов. Эти наноструктуры обладают отличными емкостными свойствами до 990 Ф г<sup>-1</sup>, высокой удельной энергией до162 Вт ч кг<sup>-1</sup> и удельной мощностью до 54 Вт кг<sup>-1</sup>.

#### 2.2. Электроды на основе электронопроводящих полимеров (ЭПП)

Одним из достижений электрохимии последних 25–30 лет была разработка ЭПП. Электронная проводимость ЭПП осуществляется в процессе его допирования противоионами вследствие образования делокализованных π-электронов или дырок и переноса их под воздействием электрического поля по системе полисопряженных двойных связей, которыми обладает любой ЭПП. К ЭПП относятся: полиацетилен (РАс), полианилин (PAni), поли(п-фенилен) (PPh), политиофен (РТ), полипиррол (РРу), полипорфин (РР) и их производные. Поскольку во многих ЭПП могут протекать квазиобратимые электрохимические зарядно-разрядные процессы, то они широко используются в ЭХСК [1, 2, 114-125]. На рис. 18 приведены структурные формулы для некоторых ЭПП, применяемых в ПсК [115].

ЭПП типа полипорфинов недавно были разработаны М.А. Воротынцевым с сотр. [124]. В табл. 3 приведены величины удельной электропроводности для ряда ЭПП.

Величины электронной проводимости всех ЭПП, приведенных в табл. 3, намного выше, чем

ЭПП	$M_{ m w},$ г моль $^{-1}$	Допантный уровень	Диапазон потенциалов, В	Теоретическая удельная емкость, Ф/г	Измеренная удельная емкость, Ф/г
Полианилин	93	0.5	0.7	750	240
Полипиррол	67	0.33	0.8	620	530
Политиофен	84	0.33	0.8	485	_
Полиэтилен- диокситиофен	142	0.33	1.2	210	92

**Таблица 4.** Характеристики для ЭПП, применяющихся в ПсК: молекулярная масса (*M*<sub>w</sub>), допантный уровень, диапазон потенциалов, теоретическая удельная емкость, измеренная удельная емкость

ионная проводимость для большинства обычных электролитов, особенно неводных. В табл. 4 приведены следующие характеристики для ЭПП, применяющихся в ЭХСК: молекулярная масса ( $M_w$ ), допантный уровень, диапазон потенциалов, теоретическая и измеренная удельная емкость [115].

Допантный уровень — это среднее количество однозарядных допантов (противоионов), приходящееся на один мономер. На рис. 19 приведена диаграмма Рейгона, показывающая область по величинам удельной энергии и удельной мощности, занимаемую ЭХСК с ЭПП по сравнению с другими перезаряжаемыми электрохимическими устройствами [115]. Как видим, эта область для ЭХСК с ЭПП занимает промежуточное положение между ДСК и литий-ионными аккумуляторами. Она расположена выше по величинам удельной энергии по сравнению с ДСК и ниже по сравнению с ЛИА; однако ЭХСК с ЭПП имеют более высокие величины удельной мощности по сравнению с ЛИА. ЭПП являются привлекательными для применения в ЭХСК, так как они обладают высокой плотностью заряда и низкой стоимостью по сравнению с относительно дорогими оксидами металлов. Полианилин (ПАНи) может показать плотность заряда 140 мА ч г<sup>-1</sup>, которая совсем не намного ниже, чем полученная для дорогих оксидов металлов, таких, как LiCoO<sub>2</sub>, но намного выше, чем для углеродных ДСК, для которых часто получают менее 15 мA ч  $r^{-1}$  (возможно ~40 мА ч  $r^{-1}$  для индивидуального электрода). Использование ряда ЭПП в качестве электродов ПсК основано на высокой степени обратимости редокс-реакций их электрохимического допирования-дедопирования. Этот процесс может быть представлен следующими реакциями [115]:

$$(\mathbf{P})_m - x\mathbf{e} + x\mathbf{A}^- \leftrightarrow (\mathbf{P})_m^{x+}(\mathbf{A}^-)_x, \qquad (2.7)$$

$$\left(\mathbf{P}\right)_{m} + y\mathbf{e} + y\mathbf{M}^{+} \leftrightarrow \left(\mathbf{P}\right)_{m}^{y^{-}}(\mathbf{M}^{+})_{y}, \qquad (2.8)$$

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

где (P)<sub>*m*</sub> – полимер с системой сопряженных двойных связей, *m* – степень полимеризации,  $A^-$  – анионы,  $M^+$  – катионы. Здесь слева направо идут реакции допирования, а в обратном направлении – реакции дедопирования. Реакция (2.7) является реакцией окислительного *p*-допирования, а реакция (2.8) – реакцией восстановительного *n*-допирования. Большинство ЭПП могут быть только *p*-допированы. Однако некоторые ЭПП могут быть обратимо как *p*-допированы, так и *n*-допированы. К ним относятся полиацетилен, политиофен и их производные. Известны три типа ПсК (I, II и III), в качестве активных электродных материалов, которые используются ЭПП. К типу I



**Рис. 19.** Диаграмма Рейгона для различных типов энергетических устройств, где СР — это электронопроводящие полимеры.



**Рис. 20.** ЦВА-кривые для пленок (1) политиофена, (2) поли-3-фенилтиофена, (3) поли-3-(4-фторфенил)тиофена, осажденных на углеродную бумагу; электролит  $Et_4NBF_4$  в ацетонитриле; скорость развертки потенциала 0.025 В с<sup>-1</sup>.

относится конденсатор, основанный на симметричной конфигурации с идентичными активными материалами на основе *p*-допируемых ЭПП (например, на основе полипиррола) на обоих электродах.

Конденсатор типа II имеет асимметричную конфигурацию с двумя различными *p*-допируемыми активными материалами (например, полипиррол и политиофен и их производные) на каждом из электродов. Третий и более перспективный тип конденсатора основан на одном и том же ЭПП, который может быть как *n*-, так и *p*-допируемым электрохимически. Заряженный конденсатор типа III состоит из одного электрода (отрицательного) в полностью *n*-допированном состоянии и другого электрода (положительного) в полностью *p*-допированном состоянии. После разряда оба ЭПП находятся в дедопированном состоянии [1]. Конденсатор этого типа (III) имеет следующие преимущества по сравнению с конденсаторами I и II типов: 1) высокое напряжение около 3 В в неводных растворах; 2) в заряженном состоянии оба ЭПП, находясь в допированном состоянии, имеют максимальную электронную проводимость; 3) вследствие существенного разделения между собой областей потенциалов n- и p-допирования весь заряд реализуется при высоких значениях напряжения (в случае политиофенов — в интервале от 3 до 2 В). Поэтому конденсаторы типа III имеют наиболее высокие величины удельной энергии, близкие к соответствующим величинам для некоторых типов аккумуляторов.

Высокой обратимостью обладают процессы *n*и р-допирования политиофена и некоторых его производных. Поэтому эти ЭПП являются очень перспективными для применения в ПсК. Было также достигнуто улучшенное *п*-допирование при более положительных потенциалах для полимеров, полученных из соединенных димеров тиофена. Электрохимические свойства *n*- и *p*-допированых ЭПП на основе различных производных политиофена, применяемых в ПсК III типа, иллюстрирует рис. 20 [2]. Как видно, все три ЦВАкривые имеют по две замкнутые петли, пики которых отстоят друг от друга на интервал потенциалов 2.5–3 В. Одна из этих петель характеризует реакцию (2.7) окислительного *р*-допирования типа, а другая – реакцию (2.8) восстановительного *п*-допирования. Наибольшую емкость имеет конденсатор с электродами на основе поли-3-(4фторфенил)-тиофена.

В табл. 5 приведены данные для величин средней удельной анодной и катодной емкости (на единицу массы активного ЭПП) для различных производных фтор-замещенных полифенилтиофена, а также соответствующие величины сред-

ЭПП	Удельная анодная емкость, мА ч/г	Удельная катодная емкость, мА ч/г	Средний КПД анодной емкости, %	Средний КПД катодной емкости, %
Поли-3,4,5-трифторфенил-тиофен	32.1	28.4	99.53	99.90
Поли-3,5-дифторфенил-тиофен	35.2	29.0	98.37	99.92
Поли-3,4-дифторфенил-тиофен	21.3	28.5	99.85	99.88
Поли-2,4-дифторфенил-тиофен	23.9	23.5	99.76	99.91
Поли-2-фторфенил-тиофен	22.6	26.8	99.80	99.94
Поли-3-фторфенил-тиофен	26.8	26.7	99.88	99.87
Поли-4-фторфенил-тиофен	14.8	30.6	99.88	99.87

**Таблица 5.** Величины удельной анодной и катодной емкости (на единицу массы активного ЭПП) и КПД по емкости различных производных фторзамещенных полифенилтиофена

них КПД анодной и катодной емкости для первых 100 циклов [2]. Из этой таблицы следует, что поли-3,5-дифторфенил-тиофен обладает самыми высокими величинами удельной анодной и катодной емкости. Величины среднего КПД по анодной и катодной емкости для первых 100 циклов практически равны 100%. Значения максимального напряжения для всех этих ЭПП близки к 3 В.

Характеристики ЭПП могут быть существенно повышены путем формирования композитов между ЭПП и другими материалами, например углеродными, неорганическими оксидами и гидроксидами, а также другими соединениями металлов. Из таких электродов можно сделать устройства симметричного типа (тип I или тип III) из тех же самых положительного и отрицательного электродов. Композитные материалы имеют повышенную электропроводность (особенно при более отрицательных потенциалах) и лучшие циклируемость, механические свойства, удельную емкость и технологичность.

В большинстве работ по электрохимии ЭПП пленки проводящих полимеров рассматриваются как компактные, т.е. беспористые, однако в [125, 126] МЭКП было установлено, что в результате пропитки электролитом вследствие сольватации противоионов происходит раздвижение полимерных цепей ЭПП и увеличение как пористости, так и удельной поверхности. Набухшие в электролите образцы ЭПП имеют высокодисперсную пористую структуру с величинами пористости в несколько десятков объемных процентов, очень высокие величины удельной поверхности приблизительно от 80 до 600 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> и со средним радиусами беспористых фибрилл  $R_0$  от 2 до 10 нм. Эти данные о пористой структуре послужили основой для впервые разработанной макрокинетической модели работы электродов ЭПП [125, 126]. Отсюда был сделан вывод для практики: желательно разработать ЭПП с фибриллами меньшего радиуса.

В [119] был разработан гибкий ПсК композит графен—полианилин (ПАНи) для ПсК с высокими характеристиками. Гибкая бумага графен— ПАНи демонстрирует высокую удельную емкость (763 Ф г<sup>-1</sup>). Однако, из рис. 21 следует, что циклируемость таких электродов оставляет желать лучшего.

#### 2.3. Редокс-конденсаторы на основе органических мономеров

Основным недостатком электродов на основе ЭПП является ограниченная воспроизводимость химического состава поверхностных групп и по-



**Рис. 21.** Циклическая стабильность пленки ПАНи и электрода графен—ПАНи в течение длительного зарядно-разрядного процесса при плотности тока 5 А г<sup>-1</sup>.

этому недостаточная циклируемость. Поэтому рассматривается вопрос о замене ЭПП в ПсК на редокс-пару на основе органических мономеров, ковалентно связанных с углеродной основой высокодисперсного углеродного электрода [2, 127, 128]. В качестве типичного примера релокс-конденсатора был исследован следующий асимметричный ПсК-конденсатор. В нем в качестве положительного электрода использовался 1,2-дигидроксибензол (DHB), полученный путем модификации угольного электрода. В качестве отрицательного электрода использовался модифицированный антрахиноном (AQ) углеродный электрод. В качестве основы для получения AQэлектрода использовалась модифицированная углеродная ткань (C-AQ) Spectracarb 2225 carbon fabric (Engineered Fibres Technologies). Эта ткань погружалась в раствор антрахинон-1-диазоний  $0.5\ M\ ZnCl_2$  в ацетоне. Затем была добавлена вода и 50 вес. % гипофосфорная кислота и далее эта ткань была промыта деионизованной водой и высушена при 110°С в течение 20 мин. DHB-модифицированный углеродный тканевый электрод (C-DHB) изготавливался путем модификации углеродной ткани Spectracarb 2225. Эта ткань была погружена в 0.25 М HCl и затем были добавлены 4-аминокатехол и вода (8 мл). Затем следовало охлаждение в ванне со льдом и медленное добавление 3 М NaNO<sub>2</sub>. После этого модифицированная ткань была промыта деионизованной водой и высушена на воздухе. Собранная ячейка была погружена в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для того, чтобы пропитать электроды электролитом. Модифицированный DHB углеродный тканевый электрод показал среднюю удельную емкость 201 Ф г<sup>-1</sup> для интервала потенциалов от 0.2 до 0.8 В, в то время как немодифицированный АУТ-электрод показал



**Рис. 22.** Структуры 1 и 2, реализуемые на положительном (C-DHB) электроде.

141 Ф г<sup>-1</sup> для той же области потенциалов. Увеличение удельной емкости на 43% обусловлено обратимыми псевдоемкостными редокс-реакциями при потенциалах 0.41 и 0.65 В. Наличие двух пиков на ЦВА-кривых для DHB есть результат использования 4-аминокатехола в качестве предшественника, который имеет два различных способа связывания с углеродной тканью, либо через связь С–С (структура 1), либо через С–N (структура 2) связь (структура 2) (рис. 22).

Отрицательный C-AQ-электрод также показал существенное повышение емкости до 367 Ф/г при потенциале около –0.05 В по сравнению с немодифицированным АУТ-электродом. В табл. 6 приведены значения удельных энергии и мощности, полученные при постоянных токах для двух ЭХСК: немодифицированном конденсаторе типа С–С и модифицированном ЭХСК типа C-AQ/C-DHB. Как видим, ПсК типа C-AQ/C-DHB обеспечивает приблизительно вдвое большую величину удельной энергии по сравнению с немодифицированным углеродным конденсатором.

АУ были также модифицированы обработкой 2-нитро-1-нафтолом с целью изготовления композиционных суперконденсаторных электродов, в которых используется емкость ДЭС и псевдоемкость следующих окислительно-восстановительных реакций органических соединений: o-аминонафтол  $\leftrightarrow o$ -нафтохинонимин [22]



На таких электродах был получен удельный заряд 35 мА ч г<sup>-1</sup>. Если такой электрод может быть скомбинирован с другим электродом батарейного типа (например, с таким переносчиком протонов, как  $Mo_2N$  или с  $WO_3$ ), чей редокс-потенциал лежит достаточно далеко в стороне и чья кинетика является достаточно быстрой, то такая система может быть использована в ГСК.

## 2.4. Литий-катионообменные конденсаторы (ЛКОК)

В последние годы были разработаны оригинальные ПсК на основе обмена катионами лития между анодом и катодом [128]. Они приближаются по механизму работы к литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Однако имеются и существенные различия между ними. ЛИА функционируют на основе фарадеевских реакций в объеме активного материала. Данный накопительный механизм позволяет получить очень высокую удельную энергии (180 Вт-ч на кг веса ЛИА с графитовыми анодами) по сравнению с ЭХСК. Однако, хранение лития в объеме материала предполагает, что литий должен перейти из внутренней части активной частицы катода в основную часть активной частицы анода при заряде; обратное движение лития происходит при разряде. Это означает

C/C		/C	C-AQ/0	C-DHB
TOK, A	$E_{ m s},{ m B}$ т ч/кг	$P_{\rm s}$ , кВт/кг	$E_{\rm s},{ m Bt}$ ч/кг	$P_{\rm s}$ , кВт/кг
0.01	5.2	0.16	10.0	0.18
0.1	4.2	1.5	8.3	1.7
0.2	3.5	2.9	7.0	3.0
0.5	2.1	6.2	3.9	5.4
1.0	0.80	8.8	1.1	6.3

**Таблица 6.** Значения удельных энергии и мощности, полученные при разных постоянных токах для двух ЭХСК: немодифицированном конденсаторе типа С–С и модифицированном ЭХСК типа С-АQ/С-DHB

протекание процессов интеркаляции—деинтеркаляции в обоих электродах. Из-за очень низкой скорости диффузии в твердой фазе данные процессы кинетически ограничены. В результате ЛИА обладают очень низкой удельной мощностью (100–1000 Вт/кг), поэтому для перезарядки требуется много времени. В разработанных в последнее время ПсК с обменом катионами лития между анодом и катодом оба они изготовлены на основе графена с высокой удельной поверхностью и с высокой пористостью. При этом большая доля поверхности графена находится в контакте с жидким электролитом, обеспечивая тем самым быструю и прямую поверхностную адсорбцию ионов лития и/или поверхностное взаимодействие функциональных групп лития, и тем самым устраняется необходимость интеркалирования. Большая площадь поверхности наноструктурированного анода делает возможным быстрое осаждение большого количества ионов лития, восстанавливая разность электрохимических потенциалов между анодом, содержащим литий, и катодом. Данные графеновые материалы имеют определенные поверхностные функциональные группы (>C=O и >COOLi). В результате заряда и разряда происходят следующие обратимые редокс-реакции [2, 128]:



Следовательно, данные ПсК можно отнести к редокс-конденсаторам. Эти литиевые ионообменные ячейки способны поддерживать удельную энергию, равную 160 Вт-ч на кг собственной массы, что в 30 раз превышает показатели обычных ДСК. Плотность мощности, равная 100 кВт/кг, в 10 раз превышает удельную мощность обычных ДСК (10 кВт/кг) и в 100 раз превышает удельную мощность ЛИА. Если для обычных ЛИА с графитовым анодом и LiFePO<sub>4</sub>-катодом требуется несколько часов для завершения необходимых процессов интеркалирования в одном электроде и деинтеркалирования в другом электроде, то в литий-катионно-обменных конденсаторах время миграции ионов составляет порядка минут.

Однако привлекательность изложенной выше концепции омрачена отсутствием в устройстве источника катиона лития, что требует определенного этапа предварительного заряда: литирования в вспомогательной ячейке и перемещения исследуемого углеродного электрода в суперконденсаторную ячейку в сухом боксе. Стратегии, разработанные до сих пор, в попытке исправить эту проблему имеют недостатки. В [129] был разработан интересный подход, основанный на использовании литированного органического материала, а именно дилитиевой соли 3,4-дигидроксибензонитрила. Это соединение может

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

необратимо поставлять катионы лития на графитовый электрод во время начальной стадии заряда без каких-либо отрицательных эффектов по отношению к дальнейшей работе ЛКОК. Этот метод обладает далеко идущим потенциалом в отношении разработки широкого спектра экологичных гибридных устройств на основе других химических компонентов, содержащих полностью перерабатываемые компоненты. В этой работе были получены следующие характеристики ЛКОК: удельная энергия 40-60 Вт ч/кг, удельная мощность 2 кВт/кг циклируемость до 15000 циклов. Как видим, на данном этапе характеристики, полученные в этой работе, существенно ниже полученных в [129]. В [130] были предложены несколько вариантов предварительного литирования отрицательного электрода: электрохимический метод, метод короткого замыкания, необратимое добавление лития из литированных оксидов переходных металлов из положительного электрода и добавление соли лития в электролит. В результате были получены следующие лучшие варианты характеристик: 1) 162 Вт ч/кг и 4.5 кВт/кг; 115 Вт ч/кг и 10 кВт/кг. Следует отметить, что несмотря на то, что работы [129] и [130] были выполнены существенно позже (2018 и 2019 гг. работы [128] 2011 г.), в них не удалось улучшить результаты работы [128].

## 3. ГИБРИДНЫЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ (ГСК)

В ГСК используются разные электроды [129-156]. В симметричных ГСК используются электроды одинакового химического состава, но с разной толщиной или с разной концентрацией. В асимметричных ГСК применяются электролы различных типов. Например, один ВДУЭ, а другой электрод аккумуляторный, или один электрод углеродный, а другой псевдоконденсаторный, например, на основе ЭПП. Обычно углеродный электрод является отрицательным, поскольку при положительных потенциалах он может окисляться. Основным преимуществом ГСК по сравнению с ДСК является увеличение удельной энергии при сохранении удельной мощности, в частности, за счет увеличения окна потенциалов. Основным же недостатком ГСК по сравнению с ДСК является уменьшение циклируемости вследствие того, что ее лимитирует неполяризумый электрод. Вообще, по своим характеристикам асимметричные ГСК занимают промежуточное положение между ДСК и аккумуляторами.

## 3.1. ГСК типов МеО<sub>х</sub>/С

Одним из примеров такого ГСК является система  $^+$ (NiOOH  $\leftrightarrow$  NiO<sub>2</sub>)/KOH/C<sup>-</sup>, в которой используется положительный электрод из щелочного аккумулятора [2, 131]. Этот ГСК был разработан российскими фирмами "Элит" и "Эсма". Использование АУ в качестве основы для отрицательного электрода в гибридных системах позволило вдвое расширить об ласть изменения его потенциала по сравнению с ДСК, т.е. с симметричной системой типа АУ/АУ, и в 4–5 раз повысить удельную энергию. В области высоких разрядных токов емкость гибридного конденсатора C/NiO<sub>x</sub> контролируется емкостью NiO<sub>x</sub>-электрода, которая зависит от скорости электродного процесса на этом электроде. Рабочая область потенциалов конденсатора составляет 0.8-1.7 В. Максимальная удельная энергия ГСК фирмы "Эсма" составила 11 Вт ч/кг. Ресурс работы ГСК этого типа определяется положительным электродом, где происходят процессы деградации. Для такого ГСК была получено 10000 зарядно-разрядных циклов.

В ЗАО "Инкар" и в ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина (Россия) был разработан новый тип ГСК, содержащий отрицательный электрод на основе АУ, и положительный малополяризуемый электрод на основе известной аккумуляторной системы PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> [2, 4, 132, 133]. Суммарная реакция в конденсаторе:

$$PbO_{2} + 2H_{2}SO_{4} + (H^{+})_{ad}/e \leftrightarrow$$
  
$$\leftrightarrow PbSO_{4} + 2H_{2}O + (HSO_{4}^{-})/e.$$
(3.1)

В качестве АУЭ использовалась АУТ "Вискумак" (г. Электросталь) с S ~ 1000 м<sup>2</sup>/г. Максимальное напряжение начала разряда ГСК  $U_{\text{max}} \sim 2.1$  В, а минимальное напряжение разряда 0.5 В. Минимальный потенциал углеродного электрода в начале разряда равен -0.2 В, а его максимальный потенциал в конце разряда равен 1.0 В. Удельная емкость этой ткани в области потенциалов от 0.1 до 0.9 В в исходном состоянии равна 140–160  $\Phi/\Gamma$ и она в основном определяется емкостью ДЭС. Однако, как следует из раздела 1.9.1., при глубоком катодном заряжении удельная емкость в пределе достигает 1110 Ф/г (это соответствует 1560 Кл/г) вследствие фарадеевсой реакции интеркаляции водорода в углерод. Вследствие этого применяемый режим работы данного ГСК обеспечивает глубокое катодное заряжение АУТэлектрода, что дает возможность получить его очень высокую псевдоемкость, а значит, и высокую удельную энергию всего ГСК. Указанная очень высокая для водных электролитов величина U<sub>max</sub> определяется высокой величиной зарядного

потенциала электрода  $PbO_2/PbSO_4 E_{max}^+ \sim 1.9 B$ , обусловленного высоким перенапряжением выделения кислорода на свинце и на соединениях свинца, а также низким отрицательным потенци-

алом катодного заряжения  $E_{\min}^- \sim -0.2$  В, обусловленным большим перенапряжением выделением водорода на угле. Была достигнута удельная энергия ГСК до 20-25 Вт ч/кг, что намного больше удельной энергии симметричных углеродных ДСК. Другим существенным преимуществом данного ГСК по сравнению с ДСК является то, что в ГСК не используется положительный углеродный электрод, который, как известно, постепенно корродирует уже при E > 0.9 В, что существенно ограничивает окно напряжений и удельную энергию ГСК. Важным положительным свойством этого ГСК является то, что он не боится перезаряда. При высоких положительных потенциалах кислород через крупные поры сепаратора переносится с РbO<sub>2</sub>-электрода на АУЭ-электрод, и там происходит его электровосстановление вследствие того, что последний является катализатором восстановления О2. В результате даже при значительном перезаряде не происходит заметного увеличения внутреннего давления. Циклический ресурс данного ГСК более 10000 циклов. Данные ГСК применяются в качестве тяговых источников тока в электробусах, в инвалидных ко-





Рис. 23. Зарядно-разрядные кривые для ГСК LiCoPO<sub>4</sub>/С при различных токах (а) и для длительного циклирования (б).

лясках и тележках, а также в фонарях. Кроме того, их планируется применять в портативных устройствах (радиотелефонах, видеокамерах, плеерах) и т.д. Одним из преимуществ ГСК перед многими аккумуляторами является возможность быстрого заряда — 20—30 мин вместо нескольких часов для свинцово-кислотного аккумулятора.

В [134] сообщается о разработке (+)РbO<sub>2</sub>-С (АУ)(-)ГсК, в котором использовался загущенный электролит на основе абсорбирующего стекломата, силикагеля и 6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В качестве подложки использовалась свинцовая пластинка. Зарядное напряжение 2 В. Удельная емкость вариантов анода из АУ: 237, 283 и 328 Ф/г. Удельная емкость вариантов катода: 212, 268, 270  $\Phi/\Gamma$ . Значения удельной емкости для 2 В Рb-С ГСК составляют, 102, 152 и 166  $\Phi/\Gamma$ . О величинах удельной энергии и циклических испытаниях в [134] ничего не сообщается. В этой работе была использована идея и конструкция ГСК, опубликованные ранее в [132, 133], без ссылки на эти публикации. Причем, получены существенно более низке характеристики, чем в [134].

Перспективными являются недавно разработанные ГСК типа: (+) $MnO_2-C/C(-)$ . В положительном электроде в качестве электропроводных добавок использовались АУ или сажа, а в отрицательном электроде они же использовались в качестве активного поляризуемого материала. Максимальное напряжение таких ГСК в водном электролите 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составило 2 В. При этом диапазон рабочих потенциалов (относительно каломельного электрода) для отрицательного электрода: от -1.1 до 0 В, а для положительного электрода от 0 до 0.9 В. Были достигнуты следующие максимальные величины: для удельной энергии 18.2 Вт ч/кг и для удельной мощности 10.1 кВт/кг [135]. Интересным является ГСК, в

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

котором в качестве активного материала анода и материала носителя для катода использовался графен, а в качестве катодного материала литий железофосфат LiFePO<sub>4</sub>, который используется в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах. В таком ГСК использовался неводный электролит 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC + DM. Такие ГСК обладают существенно более высокими величинами удельной мощности, но более низкими величинами удельной энергии по сравнению с ЛИА [135].

В [137] были изготовлены и исследованы ГСК на основе механохимически активированных образцов LiCoPO<sub>4</sub> с различной удельной площадью поверхности и пористостью в качестве катодов и АУ Кигагау К-50 в качестве анода. В качестве электролита использовали 1 М раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат—диметилкарбонат—этилметилкарбонат (1 : 1 : 1 по объему). В результате была достигнута удельная мощность 1500 Вт кг<sup>-1</sup>. На рис. 23 приведены зарядно-разрядные кривые для ГСК LiCoPO<sub>4</sub>/С при различных токах и для длительного циклирования.

В [138] исследовали неводный ГСК типа  $Li/Li_4Ti_5O_{12}$ , который продемонстрировал удельную энергию 20 Вт ч кг<sup>-1</sup>. Высокая эффективность была достигнута также для ГСК на основе  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4/AY$  [139–142]. В [140] получили удельную энергию 56 Вт ч кг<sup>-1</sup> при плотности тока 3 мА см<sup>-2</sup>. Эта система показала хорошее сохранение емкости даже после 1000 циклов. В [140] был разработан ГСК, изготовленный с использованием золь-гель-технологии. В качестве катода использовался композит, в котором в качестве АУ был взят древесный уголь. В качестве анода использовался  $Li_4Ti_5O_{12}$ , а сепаратором служил гибкий гелевый полимерный электролит (GPE).



Рис. 24. Диаграммы Рейгона для (*a*) СМК-3, основанном на ДСК, и для (*б*) ГСК ПАНи/СМК-3.

Пленка GPE содержала 1.0 М литий трифторметан сульфат в этиленкарбонате—пропиленкарбонате (0.5/0.5). Электролит имел высокую электропроводность  $3.8 \times 10^{-3}$  См см<sup>-1</sup> при 25°С и окно электрохимической стабильности ~3 В. Данный ГСК показал высокую удельную энергию (>27.8 Вт ч кг<sup>-1</sup>) по сравнению с симметричным ДСК.

## 3.2. ГСК типов ЭПП/С

Были разработаны ГСК типа: ПАНи/АУ, в которых в качестве отрицательного электрода использовался мезопористый уголь СМК-3, а в качестве положительного электрода был композит ПАНи /СМК-3. Электролитом служил водный раствор 1 М  $H_2SO_4$ . В результате была получена разрядная емкость 87.4 Ф/г при плотности тока 5 мА/см<sup>2</sup> и напряжении ячейки 1.4 В; удельная энергия до 23.8 Вт ч/кг, а удельная мощность до 206 Вт/кг [2].

На рис. 24 приведены диаграммы Рейгона для ГСК ПАНи/ СМК-3 и для сравнения для ДСК СМК-3/ СМК-3 [146]. Как видим, удельная энергия ГСК вдвое выше по сравнению с соответствующим симметричным ДСК. После 1000 циклов оставалось 90% от первоначальной емкости ГСК. Уменьшение емкости только на 10% сулит данному ГСК значительное практическое применение. В качестве основы для положительных электродов ГСК кроме ПАНи применяют также полипиррол, производные политиофена и другие ЭПП [130]. В табл. 7 приведены характеристики некоторых асимметричных и симметричных ГСК [130].

Как видим, представленные в табл. 7 асимметричные ГСК имеют более высокие величины удельной энергии, но меньшие величины удельной мощности, чем представленные в этой таблице симметричные ГСК.

## 4. ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ, ВЫПУСКАЕМЫХ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ И В ПЕРЕДОВЫХ ЛАБОРАТОРИЯХ

В табл. 8 приведены характеристики наиболее разработанных и выпускаемых промышленностью суперконденсаторов [136, 149–156].

Из табл. 8 видно, что набольшей удельной мощности добилась компания ApowerCap, а наиболее высокой удельной энергии — компания JSR Micro.

Из табл. 9 видно, что очень высокие результаты были получены для электродов на основе азотированных углеродных наноматериалов, а также для асимметричных ЭХСК с электродами на основе CoS.

# 5. ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

В самые последние годы были начаты разработки по применению ионообменных мембран (ИОМ) в электрохимических суперконденсаторах (ЭХСК) [157-160]. Среди причин этого называются удобный для практики твердотельный характер таких ЭХСК, а также снижение саморазряда, который является одним из недостатков этих перезаряжаемых электрохимических накопителей энергии. В [157] были исследованы твердотельные ГСК AC/MnO<sub>2</sub> с электродами, нанесенными на углеродную нановолокнистую тканевую основу. Они показали стабильную производительность в водной среде для диапазона напряжений 0–1.6 В, низкий уровень саморазряда и очень интересные емкостные характеристики 138 и 134  $\Phi$  г<sup>-1</sup> с пористой бумагой и мембраной Нафион соответственно. Эти значения находятся в том же диапазоне других аналогичных исследований, но полученные с использованием более простых и дешевых материалов (углеродные нановолокна, АУ, сажа и сухой порошок MnO<sub>2</sub>) и с очень простыми методологиями. Твердотельный гибрид ГСК продемонстрировал также очень низкие показатели саморазряда даже после длительных испытаний на долговечность в течение 270 ч. Другим важным выводом этого исследования является демонстрация стабильного рабочего напряжения при 1.6 В, т.е. выше потенциала разложения воды (1.23 В), без заметных доказательств выделения О2 и процессов деградации положительных электродов. В [158] было исследовано электрохимическое поведение мембран Нафион в твердотельных ЭХСК с композитами оксид гра-

Типы электродов	ГСК	Рабочее напряжение, В	Удельная энергия, Вт ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг
Асимметричные	АУ/LiMn <sub>2</sub> O	0.5-1.8	5-10	0.1-1
$ICK = \square CK / \Pi cK$	Ni(OH) <sub>2</sub>  /AY	0.5-1.7	2-10	0.08-2
	АУ/РbO <sub>2</sub>	0-2	10-30	0.05-1
	AУ/Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2-3	5-20	0.1-1
	Графит/АУ	2-3.5	5-15	0.1–3
Симметричные ГСК	ПАНи/ПАНи	0-0.5	3.13	10-10.9
	PPy/PPy	0-0.6	2.38	19–19.7
	PEDOT/PEDOT	0-0.6	1.13	23-23.8
	Carbon Maxorb/Carbon Maxorb	0-0.7	3.74	22-22.4

Таблица 7. Характеристики некоторых асимметричных и симметричных ГСК

махого В таблице РРу – полипиррол, PEDOT – поли(3,4-этилендиокситофен), Carbon Maxorb – углеродный электрод компании Maxorb.

Таблица 8. Характеристики ЭХСК	, выпускаемых различными компаниями
--------------------------------	-------------------------------------

Компания	Напряжение, В	Емкость <i>С</i> , Ф	<i>RC</i> , c	Сопротивление <i>R</i> , мОм	Удельная энергия, Вт ч/кг	Удельная мощность, Вт/кг
Maxwell	2.7	2885	1.08	0.375	4.2	8836
Maxwell	2.7	605	0.55	0.90	2.35	9597
ApowerCap	2.7	55	0.22	4	5.5	50625
ApowerCap	2.7	450	0.58	1.4	5.89	24595
Ness	2.7	1800	1.00	0.55	3.6	8674
Ness	2.7	3640	1.10	0.30	4.2	8010
Carbon Tech	2.85	1600	1.6	1.0	5.8	9106
Asahi Glass	2.7	1375	3.4	2.5	4.9	3471
Panasonic	2.5	1200	1.2	1.0	2.3	4596
EPCOS	2.7	3400	1.5	0.45	4.3	6750
LS Cable	2.8	3200	0.80	0.25	3.7	12400
BatScap	2.7	2680	0.54	0.20	4.2	18225
Power Sys.	2.7	1350	2.0	1.5	4.9	5785
Power Sys.	3.3	1800	5.4	3.0	8.0	4320
Fuji Heavy	3.8	1000	2.6	1.5	9.2	10375
JSR Micro	3.8	2000	4	4	12.1	9223

Электродные материалы	Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	Электролит	Удельная емкость, Ф/г	Удельная энергия, Вт ч/кг	Удельная мощность, Вт/кг	Литера- турная ссылка
Азотированные углерод- ные нанотрубки	988	BMIM BF <sub>4</sub> /AN	98.0	59	1750	[149]
Азотрированный графено- вый гидрогель	_	КОН	190	15.8	250000	[149]
Пористые азотированные углеродные нанопла- стинки	2257	BMIM BF <sub>4</sub> /AN	168	13.3	217000	[149]
Азотированные углерод- ные нанопластинки	1946	BMIM BF <sub>4</sub> /AN	125	35.4	11250	[149]
Азотрированные углерод- ные нанотрубки	3253	КОН	366	6.3	4500	[149]
Азотрированные углерод- ные частицы с иерархиче- ской структурой	1850	кон	260	9.1	10000	[149]
Пористые азотированные частицы углерода	1518	КОН	244	12.3	7500	[149]
CoS/активированный уголь		PVA/KOH	48.2	5.3	1900	[156]
CoS/rGO		6 M KOH	550	30.2	1400	[156]

Таблица 9. Характеристики ЭХСК, выпускаемых некоторыми передовыми лабораториями

Обозначения: BMIM BF<sub>4</sub>/AN: 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафтор борат, AN – ацетонитрил, PVA – поливиниловый спирт, rGO – восстановленный оксид графена (ВОГ).

фена-мембрана Нафион-УНТ-полипиррол. Мембраны Нафион 117 были использованы в качестве сепараторов для электролита при приготовлении твердотельных симметричных ЭХСК в 1 М хлориде лития. Была получена удельная емкость 90.4 м $\Phi$ /см<sup>2</sup> (258.3  $\Phi$ /г) при скорости сканирования 10 мВ/с. Были получены максимальные значения удельных энергии и мощности 10 Вт ч/кг и 6031 Вт/кг. В [159] был приготовлен неводный механически стабильный протонпроводящий гель-полимерный электролит. Он основан на 2-гидроксиметил-метакрилатном мономере, смешанном с двумя различными растворителями (пропиленкарбонат и N,N-диметилформамид). Композитный углеродный электрод был приготовлен смешиванием AУ YP80-F с AУ Kuraray Chemical Co., LTD и с 5 вес. % связующего полиливилиден фторида – гексафторпропилена. Было показано, что емкостные характеристики изменяются в зависимости от состава гелевого электролита. Была достигнута емкость 90 Ф г<sup>-1</sup> при 20°С. Электрохимические испытания проводились в широком диапазоне температур (от -40 до 80°С). Ячейка давала емкость 54  $\Phi$  г<sup>-1</sup> при  $-40^{\circ}$ С, что составляет 60% от значения, полученного при комнатной температуре, и 90  $\Phi$  г<sup>-1</sup> при 80°С в пределах окна напряжения 1 В. Хотя в большинстве работ по ЭХСК с ИОМ исследовались ЭХСК с протонообменными мембранами, однако в ряде работ были исследованы ЭХСК в среде ОН-. В [160] были исследованы ЭХСК в щелочной среде с проводимостью анионов ОН- в полимерной матрице, а также выявлены несколько важных взаимосвязей

между свойствами полимерного электролита и характеристиками твердотельного суперконденсатора. Были классифицированы полимерные электролиты с ионной проводимостью ОН- на два типа: анионообменные мембраны и щелочные полимерные электролиты. Суперконденсаторы, которые используют шелочные электролиты, обычно содержат пористый сепаратор, такой как полипропилен (РР), полиэтилен (РЕ) или полиамид, которые впитывают электролит, выступая в качестве электронного изолятора между электродами. Исследования выявили несколько важных свойств мембраны, которые повлияли на производительность ЭХСК, химическую стабильность и поглощение электролита. Ухудшение производительности было следствием испарения воды, и был предложен способ уменьшеэтого эффекта. Чтобы реализовать ния экономически эффективный, легкий, тонкий и гибкий твердый ЭХСК с анионообменной мембраной, проводящие полимерные электролиты должны удовлетворять следующим требованиям: высокая ионная проводимость; широкое окно напряжения; способность формировать хорошие контакты электрод/электролит; хорошая механическая целостность, чтобы выдерживать внешние нагрузки; экологическая и химическая стабильность при длительном циклировании. Согласно [160], такие ЭХСК разрабатываются. По нашему мнению, наряду с таким важным преимуществом ЭХСК с ИОМ следует отметить, что вряд ли они могут достигнуть максимальных величин емкости по сравнению с ЭХСК с жидким электролитом, поскольку межфазная поверхность углерод/электролит у первых меньше, чем у вторых.

## 6. ПЕРСПЕКТИВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Имеются несколько перспективных направлений, в которых будут развиваться ЭХСК в ближайшем будущем и в среднесрочной перспективе [2, 161–168].

1. В настоящее время из многочисленных видов углеродных электродных материалов наиболее высокими кинетическими характеристиками обладают одностенные углеродные нанотрубки (OCУHT). На их основе были получены в лабораториях импульсные ЭХСК с очень высокой удельной мощностью, приближающейся к 100 кВт/кг при достаточно высокой удельной энергии 20– 25 Вт ч/кг. Однако существенным недостатком OCУHT является их дороговизна. Поэтому можно предположить, что в среднесрочной перспективе будет разработана массовая достаточно дешевая технология получения OCУHT, которая

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

приведет к промышленному выпуску ЭХСК на основе ОСУНТ.

2. Ожидается усовершенствование технологии получения графенов с целью оптимизации их пористой иерархической структуры таким образом, чтобы существенно увеличить межфазную поверхность углерод/электролит. Графены обладают быстрой кинетикой зарядно-разрядных процессов в отличие от большинства активированных углей и саж, и поэтому их следует в первую очередь использовать в ЭХСК мощностного (импульсного) типа. По своим кинетическим емкостным свойствам существующие графены приближаются к ОСУНТ, но значительно их дешевле.

3. Разработка усовершенствованных ЭХСК с электролитом в виде ионных жидкостей, основанных на решении задачи значительного увеличения окна потенциалов.

4. В ближайшей перспективе следует ожидать широкий промышленный выпуск гибридных суперконденсаторов типов  $C/PbO_2$ ,  $C/NiO_2$ ,  $C/MnO_2$ ,  $C/\Theta\Pi\Pi$  и других с повышенной удельной энергией порядка 40–50 Вт ч/кг, т.е. с энергией, не уступающей удельной энергии традиционных аккумуляторов, но с намного большей циклируемостью.

5. Очень перспективным типом ЭХСК являются литий-катионообменные псевдо-конденсаторы (см. раздел 2.4) с электродами на основе графенов. В них осуществляется обмен катионами лития между электродами. Эти ПсК приближаются по механизму работы к литий-ионным аккумуляторам (ЛИА), однако в них не используются процессы интеркаляции- деинтеркаляции лития, которые лимитируют скорость процессов заряда/разряда и поэтому ограничивают удельную мощность ЛИА, а используются быстрые процессы поверхностной адсорбции/ десорбции ионов лития, содержащихся в функциональных группах, и тем самым устраняется необходимость интеркалирования, которое лимитируется медленной твердофазной диффузией лития. Эти ПсК способны поддерживать удельную энергию 160 Вт ч на 1 кг собственной массы активных материалов, что в десятки раз превышает показатели обычных ДСК. Удельная мощность, равная 100 кВт на 1 кг собственного веса, в 10 раз превышает удельную мощность обычных ДСК. Для широкого использования таких ПсК нужно решить проблему предварительного литирования анода (см. раздел 2.4).

6. Вследствие функционирования электродов ЭХСК в очень широком диапазоне времен заряда—разряда (от долей секунды до часов) предполагается резкое расширение областей применения различных ЭХСК для различных типов по-



Рис. 25. Схематическое изображение ЕДВ.

требителей и устройств от высокочастотных электронных схем до электротранспорта и других применений ЭХСК энергетического типа. Из новых областей применения ЭХСК нужно особо выделить хранение и выдачу энергии электрических сетей для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей с разными временами заряда и разряда, рекуперацию энергии торможения двигателей внутреннего сгорания (ДВС) (тепловозы, автомобили, самолеты, суда), для резервирования энергии в железнодорожном транспорте, метро и других видах общественного электротранспорта, для создания больших буферных накопителей энергии в электроэнергетике, телекоммуникационных системах, системах бесперебойного питания особо ответственных объектов. в альтернативной электроэнергетике, для замены аккумуляторных батарей на подстанциях, обеспечение пикового спроса на электроэнергию.

7. Российские ученые из Сколковского института науки и технологий Сколтех (Сколково) в 2019 г. разработали новый способ замещения атомов углерода на атомы азота в кристаллической решетке суперконденсаторов, который позволяет шестикратно увеличить их емкость, а также увеличить стабильность в циклах заряда—разряда.

Таблица 10. Величины удельного расхода энергии для основных методов опреснения воды [175]

Метод опреснения воды	Удельный расход энергии, кВт ч/м <sup>3</sup> воды
Многоступенчатая дистилляция	10-58
Обратный осмос	2-6
Электродиализ	0.4-8.7
Емкостная деионизация воды (ЕДВ)	0.1–2.03

Изобретенный способ плазменной обработки углеродных наностенок структурной решетки ЭХСК замещает до 3% атомов углерода на атомы азота. Удельная емкость наностенки после такой обработки достигает 600  $\Phi/г$ . Данное исследование открывает путь к созданию гибких тонкопленочных суперконденсаторов на основе углеродных наностенок [168].

8. Вследствие очень высокой наукоемкости ЭХСК можно прогнозировать существенный рост их характеристик в ближайшие годы.

## 7. ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ДЛЯ ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ. ЕМКОСТНАЯ ДЕИОНИЗАЦИЯ ВОДЫ (ЕДВ)

Здесь мы кратко остановимся на ЕДВ, поскольку этот метод был создан на основе ДСК. В последние годы в развитых странах стала разрабатываться ЕДВ, которая является эффективным методом обессоливания солоноватой, морской и промышленной воды [161–175]. В установке ЕДВ поток опресняемой воды прокачивается между двумя пористыми углеродными электродами с высокой удельной поверхностью 300-2500 м<sup>2</sup>/г, например, АУЭ, между которыми задается разность потенциалов >1.2 В (рис. 25). Ионы электростатически адсорбируются и удерживаются на внутренней поверхности электрода противоположного знака. Таким образом, происходит заряжение ДЭС аналогично тому, как это имеет место в ДСК [1, 2, 4]. В конце концов поверхность электродов становится насыщенной ионами и должна быть регенерирована. Это осуществляется размыканием электрической цепи или переполюсовкой. При этом происходит десорбция ионов из электродов и из установки, и образуется более концентрированный поток раствора. Емкостная опреснительная установка (ЕОУ), состоящая, как минимум, из двух электрохимических ячеек, в целом работает непрерывно, при том что каждая из ячеек часть времени работает как деионизационная, а другая в этот же период времени – как концентрационная (регенеративная). В итоге получаются два продукта: деионизованная вода и концентрат, который может быть использован на практике. Общность между процессами в ЕДВ и ДСК подтверждается и тем фактом, что одни и те же угольные электроды могут использоваться в обеих этих системах [2, 161, 163]. Основным преимуществом ЕДВ является самый низкий расход энергии, составляющий примерно одну треть от главного конкурирующего метода – обратного осмоса, который в настоящее время в основном применяется в промышленности. В табл. 10 приведены величины удельного расхода энергии для основных методов опреснения воды.

В [167] было установлено, что измеренная для ЕДВ энергия удаления соли приближается к термодинамическому минимуму для опреснения таких концентрированных растворов, как морская вода. В стадии регенерации энергия возвращается в установку для ЕДВ и поэтому происходит частичная компенсация затрат на деионизацию. Поэтому результирующая энергия деионизации  $W_{\rm FJR}$  равна разности

$$W_{\rm EДB} = W_{\rm деион} - W_{\rm конц}, \tag{7.1}$$

где  $W_{\text{денон}}$  — энергия, затраченная на стадии деионизации, а  $W_{\text{конц}}$  — энергия, высвободившаяся при концентрировании. Энергия  $W_{\text{ЕДВ}}$  должна учитываться при работе установки, так как она учитывает выигрыш за счет энергии на стадии концентрирования. Этот фактор объясняет минимальные затраты энергии в ЕДВ по сравнению с другими опреснительными методами. В стадии деионизации имеет место заряжение ДСК, а в стадии концентрирования происходит разряжение ДСК.

Огромное значение метода ЕДВ в качестве определяющего класса технологий опреснения было показано в принципиальной статье большого количества признанных авторитетов в области опреснения воды [173].

## 7.1. Проблемы получения чистой воды методом ЕДВ. Поверхностная проводимость. Мозаичные мембраны

Анализ показал, что применение метода ЕДВ для получения чистой питьевой воды лимитируется очень высоким электрическим сопротивлением чистой воды в порах углеродных электродов и спейсера (сепаратора). С другой стороны, давно известно, что активированные угли имеют большое количество ионогенных поверхностных групп [19]. В [174] был впервые разработан метод измерения поверхностной проводимости (ПП) для пористых электродов. На рис. 26 показана зависимость электропроводности АУ-электрода СН900 от концентрации раствора КСІ в области очень малых концентраций.

Из рис. 26 следует, что даже в чистой воде электроды на основе АУ обладают достаточной ионной электропроводностью для получения чистой воды в ЕДВ. В [174] было показано, что величина ПП пропорциональна обменной емкости соответствующего АУ-электрода, т.е. концентрации ПГ. Таким образом, АУ обладают не только ионной проводимостью, но также и электронной проводимостью. Таким образом, АУ являются электроно-ионообменниками, что является их уникальной особенностью. В [166] были измерены величины катионообменной и анионообменной емкости для ряда АУ. Таким образом, АУ об-



**Рис. 26.** Зависимость электропроводности от концентрации КСІ при равновесном потенциале раствора для АУ-электрода СН900-20.

ладают как катионообменными, так и анионообменными свойствами. Благодаря этому свойству АУ являются наиболее предпочтительными электродными материалами для получения чистой воды методом ЕДВ.

После установления факта наличия ПП у АУ стало ясно, что реальным препятствием для получения чистой воды в установках ЕДВ является чрезвычайно высокое сопротивление такой воды в порах обычных пористых спейсеров. Однако, затем в [24, 175] была решена и эта проблема путем замены такого пористого спейсера (обычно стеклянного) на катионо- анионообменную мембрану мозаичной структуры, схематическое изображение которой приведено на рис. 27. Мозаичная мембрана (ММ) содержит перемешанные между собой катионитовые и анионитовые частицы в приблизительно одинаковом количестве. На рис. 28. приведены зависимости электропроводности от концентрации NaCl для двух типов MM пленочного и волокнистого типов в области малых концентраций.

Как видно из рис. 28, для обеих ММ при экстраполяции этих кривых на нулевую концентрацию удельная электропроводность (т.е., поверхностная проводимость) достаточно велика, и она обусловлена проводимостью противокатионов и противоанионов. На рис. 29 приведены циклические вольт-фарадные (ЦВФ) кривые для разных скоростей развертки напряжения для статической ячейки (без потока воды), в которой поры АУ-электродов марки Norit и находящейся между ними ММ волокнистого полосатого типа были пропитаны чистой водой [175]. Перестройка ЦВА-кривых в ЦВФ-кривые осуществляется делением тока на скорость развертки напряжения.



**Рис. 27.** Схематическое изображение структуры мозаичной мембраны: *1* – полимерная матрица; *2* – микропоры, *3* – положительно заряженные фиксированные ионогенные группы, входящие в состав частиц анионита; *4* – анионы; *5* – отрицательно заряженные фиксированные ионогенные группы, входящие в состав частиц катионита; *6* – катионы.



Рис. 28. Зависимость электропроводности от концентрации NaCl для мозаичных мембран (MM) пленочного типа (пустые кружки) и волокнистого типа (черные кружки) [24].

Эти ЦВФ-кривые имеют вид классических ЦВФ-кривых для заряжения ДЭС как для ДСК с концентрированными электролитами (см. раздел 1.1), несмотря на то, что кривые на рис. 29 измерены в чистой воде. Это объясняется высокой концентрацией катионообменных и анионообменных групп как в AC Norit, так и в MM. Из рис. 29 видно, что максимальная удельная ем-



Рис. 29. ЦВФ-кривые для ячейки с волокнистой полосатой мембраной ММ, пропитанной чистой водой, при разных скоростях развертки напряжения: 1 - 0.1; 2 - 0.5; 3 - 2; 4 - 5 мВ/с.



**Рис. 30.** Зависимости удельной результирующей энергии деионизации от напряжения для ЕДВ с ММ волокнистого типа и для ЕДВ с пористым стеклянным спейсером. Исходная концентрация 0.005 М КСl, скорость потока раствора 5 мл/мин [24].

кость (*C*) при минимальной скорости развертки напряжения w = 0.1 мB/с C = 66 Ф/г, а при w == 2 мB/с C = 45 Ф/г. На рис. 30 приведены сравнительные зависимости удельной результирующей энергии деионизации (на 1 моль деионизованной соли) от напряжения, измеренные в установке ЕДВ с АУ-электродами типа СН900 и с MM волокнистого прессованного типа и для ЕДВ с пористым стеклянным спейсером (сепаратором), обычно применяемым в работах по ЕДВ.

Из рис. 30 следует, что для обоих типов ячейки ЕДВ удельные энергозатраты уменьшаются с уменьшением напряжения, и при  $U \le 1.4$  В энергозатраты для ЕДВ с ММ практически выходят на

плато. Как видим, при всех напряжениях энергозатраты для ЕДВ с ММ меньше, чем для ЕДВ со стеклянным спейсером. Это объясняется тем, что при минимальных концентрациях раствора в ячейке с ММ перенос ионов осуществляется не столько свободными ионами, находящимися в порах, сколько подвижными противо-катионами и противо-анионами в ММ, а также противоионами ПГ в АУЭ. В противоположность этому, в стеклянном сепараторе в чистой воде практически отсутствуют подвижные ионы. В результате в [24, 175] был сделан вывод о том, что для получения чистой воды в установках ЕДВ необходимо заменить пористые спейсеры на мозаичные мембраны, а в качестве электродов необходимо использовать АУЭ, обладающие существенной поверхностной проводимостью.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Автор благодарит РФФИ за финансовую поддержку, проект ("Электрохимические суперконденсаторы") № 19-13-50008.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Conway, B., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, 2013.
- Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu.M., Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher. N.J., 2015.
- 3. Лидоренко, Н.С. Аномальная электрическая емкость и экспериментальные модели гиперпроводимости. Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. С. 1261.
- Вольфкович, Ю.М., Сердюк, Т.М. Электрохимические конденсаторы. Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1043. [Volfkovich, Yu.M. and Serdyuk, T.M., Electrochemical Capacitors, Russ. J. Electrochem., 2002, vol. 38, p. 935.]
- 5. Vorotyntsev, M., Modern Aspects of Electrochemistry, *Plenum Press*, N.Y., 1986, vol. 17, p. 131.
- 6. Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol.157, p. 11.
- Вольфкович, Ю.М., Мазин, В.М., Уриссон, Н.А. Исследование работы двойнослойных конденсаторов на основе углеродных материалов. Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 825. [Volfkovich, Y.M., Mazin, V.M., and Urisson, N.A., The influence of the porous structure, microkinetics and diffusion proper-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

ties on the charge-discharge behaviour of conducting polymers, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 740.]

- 8. Гуревич, И.Г., Вольфкович, Ю.М., Багоцкий, В.С. *Жидкостные пористые электроды. Наука и техника.* Минск, 1974. 244 с.
- 9. Volfkovich, Yu.M., Filippov, A.N., and Bagotsky, V.S., Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology. *Springer Publisher*, London. 2014.
- Volfkovich, Yu.M., Sakars, A.V., and Volinsky A.A., Application of the standard porosimetry method for nanomaterials, *Int. J. Nanotechnology*, 2005, vol. 2, p. 292.
- Dzyazko, Yu.S., Ponomaryova, L.N., Volfkovich, Yu.M., Trachevskii V.V., and Palchik A.V., Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, vol. 198, p. 55.
- Rouquerol, J., Baron, G., Denoyel, R., Giesche, H., Groen, J., Klobes, P., Levitz, P., Neimark, A.V., Rigby, S., Skudas, R., Sing, K., Thommes, M., and Unger, K., *Pure Appl. Chem.*, 2012, vol. 84, p. 107.
- 13. Inagaki, M., Konno, H., and Tanaike, O., Carbon materials for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 7880.
- 14. Miller, J.R., Engineering electrochemical capacitor applications, *J. Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 726.
- Park, S.J. and Kim, B.J., Carbon materials for electrochemical capacitors, *Carbon Science*, 2005, vol. 6, p. 257.
- Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P.L., Gogotsi, Y., and Simon, P., Relation etween the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer. Capacitor, J. Am. Chem. Soc., 2008, vol. 130, p. 2730.
- Gryglewicz, G., Machnikowski, J., Lorenc-Grabowska, E., Lota, G., and Frackowiak, E., Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 1197.
- Wang, L., Fujita, M., and Inagaki M., Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 1197.
- 19. Тарасевич, М.Р. Электрохимия углеродных материалов. 1984. Москва. Изд. "Наука".
- 20. Тарковская, И.А. Окисленный уголь. 1981. Киев. Наукова думка. 198 с.
- Ермакова, А.С., Попова, А.В., Чайка, М.Ю., Кравченко, Т.А. Окислительно-восстановительная функционализация углеродных электродов электрохимических конденсаторов. Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 687. [Ermakova, A.S., Popova, A.V., Chayka, M.Yu., and Kravchenko, T.A., Redox Functionalization of Carbon Electrochem., 2017, vol. 53, p. 608.]

- 22. Соляникова, А.С. (Ермакова, А.С.), Чайка, М.Ю., Парфенов, В.А., Кирик, С.Д., Кравченко, Т.А. Активация мезоструктурированных электродных материалов электрохимических конденсаторов. Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 863. [Solyanikova, A.S., Chayka, M.Yu., Parfenov, V.A., Kirik, S.D., and Kravchenko, T.A., Activation of Mesostructured Electrode Materials for Electrochemical Capacitors, Russ. J. Electrochem., 2015, vol. 51, p. 764.]
- 23. Вольфкович, Ю.М., Горончаровская, И.В., Евсеев, А.К., Сосенкин, В.Е. Гольдин, М.М. Влияние электрохимического модифицирования активированных углей полипирролом на их структурные характеристики, состав поверхностных соединений и адсорбционные свойства. Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 1616. [Volfkovich, Yu.M., Goroncharovskaya, I.V., Evseev, A.K., Sosenkin, V.E., and Gol'din, M.M., The Effect of Electrochemical Modification of Activated Carbons by Polypyrrole on Their Structure Characteristics, Composition of Surface Compounds, and Adsorption Properties, Russ. J. Electrochem., 2017, vol. 53, p. 1363.]
- Volfkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Mikhalin, A.A., Kardash, M.M., Kononenko, N.A., Ainetdinov, D.V., Shkirskaya, S.A., and Sosenkin, V.E., Capacitive deionization of water using mosaic membrane, *Desalination*, 2018, vol. 426, p. 1.
- 25. Oda, H.H., Yamashita, A.S., Minoura, M. Okamoto, and Morimoto, T., Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor, *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, p. 1510.
- Kodama, M, Yamashita, J., Soneda,Y., Hatori, H., and Kamegawa, H., Preparation and electrochemical characteristics of N-enriched carbon foam, *Carbon.*, 2007, vol. 45, p. 1105.
- 27. Hulicova, D., Kodama, M., and Hatori, H., Electrochemical performance of nitrogen-enriched carbons in aqueous and non-aqueous supercapacitors, *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2318.
- 28. Guo, B., Ma, R., Li, Z., Guo, S., Luo, J., Yang, M., Liu, Q., Thomas, T., and Wang, J., Hierarchical N-Doped Porous Carbons for Zn–Air Batteries and Supercapacitors, *Nano-Micro Letters*, 2020, vol. 12, p. 2.
- Ghosh, S., Jeong, S.M., and Polaki, S.R., A review on metal nitrides/oxynitrides as an emerging supercapacitor electrode beyond oxide, *Korean J. Chem. Eng.*, 2018, vol. 35, p. 1389.
- Kodama, M., Yamashita, J., Soneda, Y., Hatori, H., Kamegawa, K., and Moriguchi, I., Structure and electrochemical capacitance of nitrogen-enriched mesoporous carbon, *Chem. Lett.*, 2006, vol. 35, p. 680.
- 31. Li, W., Chen, D., Li, Z., Shi, Y., Wang, Y., Huang, J., Zhao, D., and Jiang, Z., Nitrogen enriched mesoporous carbon spheres obtained by a facile method and its application for electrochemical capacitor, *Electrochim. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 569.

- 32. Konno, H., Onishi, H., Yoshizawa, N., and Azumi, K., MgO-templated nitrogen-containing carbons derived from different organic compounds for capacitor electrodes, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 667.
- 33. Frackowiak, E., Lota, G., Machnikowski, J., Vix-Gutrl, C., and Beguin, F., Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 2209.
- Guo, H. and Gao, Q., Boron and nitrogen co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor, *J. Power Sources*, 2009, vol. 186, p. 551.
- 35. Konno, H., Ito, T., Ushiro, M., Fushimi, K., and Azumi, K., High capacitance B/C/N composites for capacitor electrodes synthesized by a simple method, *J. Power Sources*, 2010, vol.195, p. 1739.
- 36. Sepehri, S., Garcia, B.B., Zhang, Q., and Cao, G., Enhanced electrochemical and structural properties of carbon cryogels by surface chemistry alteration with boron and nitrogen, *Carbon*, 2009, vol. 47, p. 1436.
- 37. Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., and Chaika, M.Yu., Supercapacitors with carbon electrodes. Energy efficiency: modeling and experimental verification, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 1.
- Bograchev, D.A., Gryzlov, D.Yu., Sosenkin, V.E., and Volfkovich, Yu.M., Modeling and experimental verification of operation of supercapacitors with carbon electrodes in non-aqueous electrolytes. The energy efficiency, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 319, p. 552.
- Cericola, D., Kötz, R., and Wokaun, A., Effect of electrode mass ratio on aging of activated carbon based supercapacitors.utilizing organic electrolytes, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 3114.
- Portet, C., Taberna, P.L., and Simon, Flahaut, E., Influence of carbon nanotubes addition on carbon–carbon supercapacitor performances in organic electrolyte, *J. Power Sources*, 2005, vol. 139, p. 371.
- Balducci, A., Dugasa, R., Taberna, P.L., Simona, P., Plee, D., Mastragostino, M., and Passerini, S., High temperature carbon–carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte, *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, p. 922.
- 42. Yadav, N., Yadav, Ne., and Hashmi, S.A., Ionic liquid incorporated, redox-active blend polymer electrolyte for high energy density quasi-solid-state carbon super-capacitor, *J. Power Sources*, 2020, vol. 451, p. 1.
- Vancov, T., Alston, A.S., Brown, T., and McIntosh, S., Use of ionic liquids in converting lignocellulosic material to biofuels, *Renewable Energy*, 2012, vol. 45, p. 1.
- 44. Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., Yang, Z., Ge, M., Zhang, L., Wei, M., Ma, M., Ma, Y., and Chen, Y., Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors, *Carbon*, 2017, vol. 124, p. 64.
- 45. Eftekhari, A., Supercapacitors utilising ionic liquids, *Energy Storage Materials*, 2017, vol. 9, p. 47.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

- 46. Lane, G.H., Electrochemical reduction mechanisms and stabilities of some cation types used in ionic liquids and other organic salts, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, p. 513.
- 47. Bodin, C., Mourad, E., Zigah, D., Le, S., Vot, S.A., Freunberger, F., Favier, and Fontaine, O., Biredox ionic liquids: new opportunities toward high performances supercapacitors, *Faraday Discussions*, 2017, vol. 22, p. 1.
- Denshchikov, K.K., Izmaylova, M.Y. Zhuk, A.Z., Vygodskii, Y.S., Novikov, V.T., and Gerasimov, A.F., 1-Methyl-3-butylimidazolium tetraflouroborate with activated carbon for electrochemical double layer supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7506.
- 49. Kondrat, S., Wu, P, Qiao, R., and Kornyshev, A.A., Accelerating charging dynamics in subnanometre pores, *Nature Materials*, 2014, vol. 13, p. 387.
- Budkov, Y.A., Kolesnikov, A.L., Goodwin, Z.A., Kiselev, M.G., and Kornyshev, A.A., Theory of electrosorption of water from ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 284, p. 346.
- Lazzari, M., Mastragostino, M., and Soavi, F., Capacitance response of carbons in solvent-free ionic liquid electrolytes, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 1567.
- 52. Lin, Z., Barbara, D., Taberna, P.L, Katherine, Van Aken, L., Anasori, B., Gogotsi, Y., and Simon, P., Capacitance of  $Ti_3C_2T_xM$ . Xene in ionic liquid electrolyte, *J. Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 575.
- Yochelis, A., Transition from non-monotonic to monotonic electrical diffuse layers: impact of confinement on ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 2836.
- Arbizzani, C., Biso, M., Cericola, D., Lazzari, M., Francesca Soavi, and Mastragostino, M., Safe, highenergy supercapacitors based on solvent-free ionic liquid electrolytes, *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, p. 1575.
- 55. Lane, G.H., Electrochemical reduction mechanisms and stabilities of some cation types used in ionic liquids and other organic salts, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, p. 513.
- 56. Kalpana, D., Renganathan, N.G., and Pitchumani, S., A new class of alkaline polymer gel electrolyte for carbon aerogel supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 621.
- 57. Yin, Y., Zhou, J., Mansour, A.N., and Zhou, X., Effect of NaI/I2 mediators on properties of PEO/LiAlO<sub>2</sub> based all-solid-state Supercapacitors, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 5997.
- Gao, H. and Lian, K., High rate all-solid electrochemical capacitors using proton conducting polymer electrolytes, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 8855.
- 59. Yu, H., Wu, J., Fan, L., Lin, Y., Xu, K., Tang, Z., Cheng, C., Tang, S., Lin, J., Huang, M., and Lan, Z., A novel redox-mediated gel polymer electrolyte for high-performance supercapacitor, *J. Power Sources*, 2012, vol. 198, p. 402.

60. Kim, D.W., Ko, J.W., Kim, W.J., and Kim, J.H., Study on the electrochemical characteristics of quasisolid-state electric double layer capacitors assembled with sulfonated poly(ether ether ketone), *J. Power Sources*, 2006, vol. 163, p. 300.

- Staiti, P. and Lufrano, F., Investigation of polymer electrolyte hybrid supercapacitor based on manganese oxide–carbon electrodes, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7436.
- 62. Zihong, S. and Anbao, Y., Electrochemical Performance of Nickel Hydroxide/Activated Carbon Supercapacitors Using a Modified Polyvinyl Alcohol Based Alkaline Polymer Electrolyte, *Chinese J. Chem. Engineering*, 2009, vol. 17, p. 150.
- 63. Рычагов, А.Ю., Измайлова, М.Ю., Сосенкин, В.Е., Вольфкович, Ю.М., Деньщиков, К.К. Электрохимическое поведение дисперсного углерода в электролитах на основе ионной жидкости 1-метил-3бутилимидозолий тетрафторборат. Электрохим. энергетика. 2015. Т. 15. С. 3.
- 64. Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., Yang, Y., Ge, Z., Zhang, M., Wei, L., Ma, M., Ma, Y., and Chen, Y., Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors, *Carbon*, 2017, vol. 124, p. 64.
- 65. Efimov, M.N., Sosenkin, V.E., Volfkovich, Yu.M., Vasilev, A.A., Muratov, D.G., Baskakov, S.A., Efimov, O.N., and Karpacheva, G.P., Electrochemical performance of polyacrylonitrile-derived activated carbon prepared via IR pyrolysis, *Electrochem. Commun.*, 2018, vol. 96, p. 98.
- 66. Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., and Luski, S., Thierry Brousse and Doron Aurbach. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 12653.
- 67. Wang, H., Zhong, Y., Li, Q., Yang, J., and Dai, Q., Cationic starch as a precursor to prepare porous activated carbon for application in supercapacitor electrodes, *J. Phys. and Chem. Solids*, 2008, vol. 69, p. 2420.
- Volfkovich, Y.M., Mikhailin, A.A., Bograchev, D.A. Sosenkin, V.E., and Bagotsky, V.S., *Studies of superca*pacitor carbon electrodes with high pseudocapacitance, *Recent Trend in Electrochem. Sci. and Technology*, 2012, p. 159.
- 69. Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhalin, A.A., and Bagotsky, V.S., Supercapacitor carbon electrodes with high capacitance, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, p. 1351.
- 70. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
- Nishihara, H., Itoi, H., Kogure, T., Hou, P., Touhara, H., Okino, F., and Kyotani, T., Chem., Investigation of the ion storage/transfer behavior in an electrical double layer capacitor by using ordered microporous carbons as model materials, *Cemistry Eu. J.*, 2009, vol. 15, p. 5355.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

- 72. Рычагов, А.Ю., Вольфкович, Ю.М., Воротынцев, М.А., Квачева, Л.Д., Конев, Д.В., Крестинин, А.В., Кряжев, Ю.Г., Кузнецов, В.Л, Кукушкина, Ю.А., Мухин, В.М., Соколов, В.В., Червонобродов, С.П. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов. Электрохим. энергетика. 2012. Т. 12. С. 167.
- Ariyanto, T., Glaesel, J., Kern, A., Zhang, G., and Etzold, B.J., Improving control of carbide-derived carbon microstructure by immobilization of a transitionmetal catalyst within the shell of carbide/carbon core– shell structures, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2019, vol. 10, p. 419.
- 74. Krüner, B., Odenwald, C., Tolosa, A., Schreiber, A., Aslan, M., Kickelbick, G., and Presser, V., Carbidederived carbon beads with tunable nanopores from continuously produced polysilsesquioxanes for supercapacitor electrodes, *Sustainable Energy Fuels*, 2017, vol. 1. p. 1588.
- 75. Dhaka, T.P., Chapter 8—Simple Parallel-Plate Capacitors to High—Energy Density Future Supercapacitors: A Materials Review (Carbide-Derived Carbon—an overview), Emerging Materials for Energy Conversion and Storage, 2018, p. 247.
- 76. Yang, X., Fei, B., Ma, J., Liu, Liu, X., Yang, S., Tian, G., Jiang, Z., Yang, S., Tian, G., and Jiang, Z., Porous nanoplatelets wrapped carbon aerogel by pyrolysis of regenerated bamboo cellulose aerogels as supercapacitor electrodes, *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 180, p. 385.
- Вольфкович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Крестинин, А.В. Силовой электрохимический суперконденсатор на основе углеродных нанотрубок. Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8. С.106.
- 78. Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W., and Wei, F., Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review, *Carbon*, 2019, vol. 141, p. 467.
- 79. Вольфкович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Ефимов, О.Н., Осьмаков, М.И., Селиверстов, А.Ф. Измерение разными методами удельной поверхности углеродных наноматериалов. Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 1222. [Volfkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., Efimov, O.N., Os'makov, M.I., and Seliverstov, A.F., Measuring the Specific Surface Area of Carbon Nanomaterials by Different Methods, Russ. J. Electrochem, 2014, vol. 50, p. 1099.]
- Dong, B., He, B.L., Xu, C.L., and Li, H.L., Preparation and electrochemical characterization of polyani-line/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor, *Mater. Sci. and Engineering B.*, 2007, vol. 143, p. 7.
- Wang, J., Xu, Y., Chen, X., and Sun, X., Capacitance properties of single wall carbon nanotube/polypyrrole composite films, *Composites Science and Technology*, 2007, vol. 67, p. 2981.

- Dong, B., He, B.L., Xu, C.L., and Li, H.L., Preparation and electrochemical characterization of polyani-line/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor, *Mater. Sci. and Engineering B*, 2007, vol. 143, p. 7.
- 83. Honda, Y., Takeshige, M., Shiozaki, H., Kitamura, T., Yoshikawa, K., Chakarabarti S., Suekane, O., Pan, L., Nakayama, Y., Yamagata, M., and Ishikawa, M., Vertically aligned double-walled carbon nanotube electrode prepared by transfer methodology for electric double layer capacitor, *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, p. 1580.
- Chee, W.K., Lim, W.K., Zainal, H.N., Huang, Z., Harrison, N.M., and Andou, Y., Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review, *J. Phys. Chem. C.*, 2016, vol. 120, p. 4153.
- 85. Eftekhari, A., Shulga, Y.M., Baskakov, S.A., and Gutsev, G.L., Graphene oxide membranes for electrochemical energy storage and conversion. Intern, *J. Hydrogen energy*, 2018, vol. 43, p. 2307.
- 86. Shulga, Yu.M., Baskakova, S.A., Baskakova, Yu.V., Lobach, A.S., Kabachkov, E.N., Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Shulga, N.Yu., Nefedkin, S.I., Kumar, Y., and Michtchenko, A., Preparation of graphene oxide-humic acid composite-based ink for printing thin film electrodes for micro-supercapacitors, *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 730, p. 88.
- 87. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Y.V., Lobach, A.S., Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, N.Y., Shulga, N.Yu., Parkhomenko, Y.N., Michtchenko, A., and Kumar, Y., Hybrid porous carbon materials derived from composite of humic acid, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 245, p. 24.
- 88. Кряжев, Ю.Г., Вольфкович, Ю.М., Мельников, И.П., Рычагов, А.Ю., Тренихин, М.В., Солодовниченко, В.С., Лихолобов, В.А. Синтез и исследование электрохимических свойств нанокомпозита графеноподобными С частицами, встроенными в высокопористую углеродную матрицу. Журн. физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 422. [Kryazhev, Yu.G., Volfkovich, Yu.M., Mel'nikov, V.P., Rychagov, A.Yu., Trenikhin, M.V., Solodovnichenko, V.S., and Likholoboy, V.A., Synthesis and study of electrochemical properties of nanocomposites with graphene-like particles integrated into a high-porosity carbon matrix, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, vol. 53, p. 422.]
- 89. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Yu.V., Volfkovich, Yu.M., Shulga, N.Yu., Skryleva, E.A., Parkhomenko, Y.N., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Rychagov, A.Y., Sosenkin, V.E., and Kovalev, I.D., Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes, *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, p. 722.
- Ke, Q. and Wang, J., Graphene-based materials for supercapacitor electrodes e A review, *J. Materiomics*, 2016, vol. 2, p. 37.

234

- 91. Lee, H. and Lee, K.S., Interlayer distance controlled graphene, supercapacitor and method of producing the same, US Patent 10,214, 422 B2, 2019.
- 92. Yang, X., Cheng, C., Wang,Y., Qiu, L., and Li, D., Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, *Science*, 2013, vol. 341, p. 534.
- 93. Liu, H., Wang, Y., Gou, X., Qi, T., Yang, J., and Ding, Y., Three-dimensional graphene/polyaniline composite material forhigh-performance supercapacitor applications, *Mater. Sci. and Engineering B*, 2013, vol. 178, p. 293.
- 94. Aboutalebi, H., Chidembo, A.T., Salari, M., Konstantinov, K., Wexler, D., Liu, H.K., and Dou, S.X., Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 1855.
- 95. Zhong, M., Song, Y., Li, Y., Ma, C., Zhai, X., Shi, J., Guo, Q., and Liu, L., Effect of reduced graphene oxide on the properties of an activated carbon cloth/polyaniline flexible electrode for supercapacitor application, *J. Power Sources*, 2012, vol. 217, p. 6.
- 96. Sun, D., Yan, X., Lang, J., and Xue, Q., High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 52.
- Zhou, Z. and Wu, X.F., Graphene-beaded carbon nanofibers for use in supercapacitor electrodes:Synthesis and electrochemical characterization, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 410.
- 98. Mohammadi, A., Arsalani, N., Tabrizi, A.G., Moosavifard, S.E., Naqshbandi, Z., and Ghadimi, L.S., Engineering rGO-CNT wrapped Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors, *Chem. Engineering J.*, 2018, vol. 334, p. 66.
- 99. Smirnov, V.A., Denisov, N.N., Dremova, N.N., Volfkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Shulga, N.Yu., and Shulga, Yu.M., A comparative analysis of graphene oxide films as proton conductors, *Appl. Phys. A*, 2014, vol. 117, p. 1859.
- 100. Volfkovich, Yu.M., Lobach, A.S., Spitsyna, N.G., Baskakov, S.A., Sosenkin, V.E., Rychagov, A.Yu., Kabachkov, E.N., Sakars, A., Michtchenko, A., and Shulga, Yu.M., Hydrophilic and Hydrophobic Pores in Reduced Graphene Oxide Aerogel, *J. Porous Mater.*, 2019, vol. 26, p. 1111.
- 101. Saha, S., Samanta, P., Murmua, N.C., and Kuila, T., A review on the heterostructure nanomaterials for supercapacitor application, *J. Energy Storage*, 2018, vol. 17, p. 181.
- 102. González, A. and Goikole, E., Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 58, p. 1189206.
- 103. Venkataraman, A., Pseudocapacitors for Energy Storage, 2015, https://pdxscholar.library.pdx.edu/open\_access\_etds?utm\_source=pdxscholar.library.pdx.edu%2

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

Fopen\_access\_etds%2F2486&utm\_medium=PDF&utm\_campaign=PDFCoverPages.

- 104. Bodin, C., Mourad, E., Zigah, D., le Vot, S., Freunberger, S.A., Favier, F., and Fontaine, O., Biredox ionic liquids: new opportunities toward high performances supercapacitors, *Faraday Discuss.*, 2017, vol. 206, p.2.
- 105. Zhi, M, Xiang, C., Li, J., Li, M., and Wu, N., Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review, *Nanoscale*, 2013, vol. 5, p. 72.
- 106. Ghosh, S., Jeong, S.M., and Polaki, S.R., A review on metal nitrides/oxynitrides as an emerging supercapacitor electrode beyond oxide, *Korean J. Chem. Eng.*, 2018, vol. 35, p. 1389.
- 107. Arun, N., Jain, A., Aravindan, V., Jayaraman, S., Ling, V.C., Srinivasan, M.P., and Madhavi, S., Nanostructuredspinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> as new insertion anodeforadvancedLi-ion capacitors with high power capability, *Nano Energy*, 2015, vol. 12, p. 69.
- 108. Kate, R.S., Khalate, S.A., and Deokate, R.J., Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review, *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 734, p. 89.
- 109. Sk, M.M., Yue, C.Y., Ghosh, K., and Jena, R.K., Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources*, 2016, vol. 308, p. 121.
- 110. Nithya, V.D. and Arul, N.S., Review on a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based negative electrode for high performance supercapacitors, *J. Power Sources*, 2016, vol. 327, p. 97.
- 111. Yue-feng, S., Feng, W., Li-ying, B., and Zhao-hui, Y., RuO<sub>2</sub>/activated carbon composites as a positive electrode in an alkaline electrochemical capacitor, *New Carbon Materials*, 2007, vol. 22, p. 53.
- 112. Li, Z., Wang, J., X., S.L., and Yang, L.S., Synthesis of hydrothermally reduced graphene/MnO<sub>2</sub> composites and their electrochemical properties as supercapacitors, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 8160.
- 113. Zhanga, W.J. and Huang, K.G., A review of recent progress in molybdenum disufide-based supercapacitors and batteries, *Inorg. Chem. Front*, 2017, vol. 4, p. 1602.
- 114. Snook, G.A., Kao, P., and Best, A.S., Conductingpolymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 1.
- 115. Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., and Chen, G.Z., Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, *Progress in Natural Science*, 2008, vol. 8, p. 777.
- 116. Huang, Z., Li, L., Wang, Y., Zhang, C., and Liu, T., Polyaniline/graphene nanocomposites towards highperformance supercapacitors: A review, *Composites Commun.*, 2018, vol. 8, p. 83.
- 117. Wang, J., Xu, Y., Chen, X., and Sun, X., Capacitance properties of single wall carbon nanotube/polypyrrole

composite films, Composites Sci. and Technology, 2007, vol. 67, p. 2981.

- 118. Kim, B.C., Kwon, J.S., Ko, J.M., Park, J.H., Too, C.O., and Wallace, G.G., Preparation and enhanced stability of flexible supercapacitor prepared from Nafion/polyaniline nanofiber, Synthetic Metals, 2010, vol. 160, p. 94.
- 119. Cong, H.P., Ren, X.C., Wang, P., and Yu, S.H., Flexible graphene-polyaniline composite paper for highperformance supercapacitor, Energy Environ. Sci., 2013, vol. 6, p. 1185.
- 120. Qin, W., Jian-ling, L., Fei, G., Wen-sheng, L., Kezhong, W., and Xin-dong, W., Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor, New Carbon Materials, 2008, vol. 1, p. 275.
- 121. Cai, J.J., Kong, L.B., Zhang, J., Luo, Y.C., and Kang, L., A novel polyaniline/mesoporous carbon nano-composite electrode for asymmetric supercapacitor, Chinese Chem. Letters, 2010, vol. 21, p. 1509.
- 122. Yang, M., Cheng, B., Song, H., and Chen, X., Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor, Electrochim. Acta, 2010, vol. 55, p. 7021.
- 123. Fang, Y., Liu, J., Yu, D.J., Wicksted, J.P., Kalkan, K., Topal, C.Q., Flanders, B.N., Wu, J., and Li, J., Selfsupported supercapacitor membranes: Polypyrrolecoated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition, J. Power Sources, 2010, vol. 195, p. 674.
- 124. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., Devillers, Ch.H., Bezverkhyv, I., and Heintz, O., Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium(II) polyporphine, Electrochim. Acta, 2011, vol. 56, p. 3436.
- 125. Вольфкович, Ю.М., Золотова, Т.К., Бобе, С.Л., Шлепаков, А.В., Багоцкий, В.С. Влияние пористой структуры, межфазной емкости, кинетических и диффузионных характеристик на разрядные и зарядные кривые полианилиновых электродов. Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 647. [Volfkovich, Yu.M., Zolotova, T.K., Bobe, S.L., Shlepakov, A.V., and Bagotsky, V.S., Influence of porous structure, interfacial capacitance, kinetic and diffusion characteristics on discharge and charging curves of polyaniline electrodes, Russ. J. Electrochem., 1993, vol. 29, p. 1094.]
- 126. Volfkovich, Yu.M., Sergeev, A.G., Zolotova, T.K., Afanasiev, S.D., Efimov, O.N., and Krinichnaya, E.P., Macrokinetics of polyaniline based electrode: effects of porous structure, microkinetics, diffusion, and electrical double layer, Electrochim. Acta, 1999, vol. 44, p. 1543.
- 127. Algharaibeh, Z. and Pickup, P.G., An asymmetric supercapacitor with anthraquinone and dihydroxybenzene modified carbon fabric electrodes, Electrochem. Communications, 2011, vol. 13, p. 147.

- 128. Jang, B.Z., Liu, C., Neff, D., Yu, Z., Wang, M.C., Xiong, W., and Zhamu, R., Graphene Surface-Enabled Lithium Ion-Exchanging Cells: Next-Generation High-Power Energy Storage Devices, Nano Lett., 2011, vol. 11, p. 3785.
- 129. Jeżowski, P., Crosnier, O., Deunf, E., Poizot, P., Béguin, F., and Brousse, Safe and recyclable lithiumion capacitors using sacrificial organic lithium salt, Nature Materials, 2018, vol. 17, p. 167.
- 130. Li, G., Yang, Z., Yin, Z., Guo, H., Wang, Z., and Yan, G., Non-aqueous dual-carbon lithium-ion capacitors: a review, J. Mater. Chem. A, 2019, vol. 7. p. 15541.
- 131. Beliakov, A.I. and Brintsev, A.M., Hybrid supercapacitor NiOOH/KOH/C/. Proc. 9th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida, 1999, vol. 9.
- 132. Volfkovich, Yu.M. and Shmatko, P.A., Electric Double Laver Capacitor. US Patent 6.628.504 (2003).
- 133. Volfkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Urisson, N.A., and Serdyuk, T.M., Positive Electrode of Electric double layer capacitor, US Patent 7.006.346 B2 (2006).
- 134. Banerjee, A., Ravikumar, M.K., Jalajakshi, A., Kumar, P.S., Gaffoor, S.A., and Shukla, A.K., Substrate integrated Lead-Carbon hybrid ultracapacitor with flooded, absorbent glass mat and silicagel electrolyte configurations, J. Chem. Sci., 2012, vol. 124, p. 747.
- 135. Li, Z., Wang, S., Liu, X., and Yang, L.S., Synthesis of hydrothermally reduced graphene/MnO<sub>2</sub> composites and their electrochemical properties as supercapacitors, J. Power Sources, 2011, vol. 196, p. 8160.
- 136. Burke, A. and Miller, M., The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications, J. Power Sources, 2011, vol. 196, p. 514.
- 137. Kosova, N.V., Kulova, T.L., Nikolskaya, N.F., Podgornova, O.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., and Volfkovich, Yu.M., Effect of porous structure of LiCoPO<sub>4</sub> on its performance in hybrid supercapacitor, J. Solid State Electrochemistry, 2019, vol. 23, p. 1981.
- 138. Amatucci, G.G., Badway, F., Du Pasquier, A., and Zheng, T., An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell, J. Electrochem. Soc., 2001, vol. 148, p. A930.
- 139. Santhanam, R. and Rambabu, B., Research progress in high voltage spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Material, J. Power Sources, 2010, vol. 195, p. 5442.
- 140. Singh, M.K. and Hashmi, S.A., Performance of solidstate hybrid supercapacitor with LiFePO4/AC composite cathode and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as anode, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 1.
- 141. Potapenko, A.V. and Kirillov, SA., Lithium manganese spinel materials for high-rate electrochemical applications (Review), J. Energy Chem., 2014, vol. 23, p. 543.
- 142. Li, H., Cheng, L., and Xia, Y.A., Hybrid electrochemical supercapacitor based on a 5 V Li-Ion battery cath-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ 2021 том 57 Nº 4

ode and active carbon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, p. A433.

- 143. Karthikeyan, K., Aravindan, V., Lee, S.B., Jang, I.C., Lim, H.H., Park, G.J., Yoshio, M., and Lee, Y.S., Electrochemical performance of carbon-coated lithium manganese silicate for asymmetric hybrid supercapacitors, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 3761.
- 144. Genc, R., Alas, M.O., Harputlu, E., Repp, S., Kremer, N., Castellano, M., Colak, S.G., Ocakoglu, K., and Erdem, E., High-Capacitance Hybrid Supercapacitor Based on Multi-Colored Fluorescent Carbon-Dots, 2017, Scientific reports 7. Article number: 11222, p. 1.
- 145. Vasanthi, R., Kalpana, D., and Renganathan, N.G., Olivine-type nanoparticle for hybrid supercapacitors, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, vol. 12, p. 961.
- 146. Cai, J.J., Kong, L.B., Zhang, J., Luo, Y.C., and Kang, L., A novel polyaniline/mesoporous carbon nano-composite electrode for asymmetric supercapacitor, *Chinese Chem. Letters*, 2010, vol. 21, p. 1509.
- 147. Gao, X., Zu1, L., Cai, X., Li, C., Lian, H., Liu, Y., Wang, X., and Cui, X., High Performance of Supercapacitor from PEDOT:PSS Electrode and Redox IodideIon Electrolyte, *Nanomaterials*, 2018, vol. 8, p. 335.
- 148. Sonia, T.S., Mini, P.A., Nandhini, R., Sujith, K., Avinash, B., Nair, S.V., and Subramanian, K.R., Composite supercapacitor electrodes made of activated carbon/PEDOT:PSS and activated carbon/doped PEDOT, *Bull. Mater. Sci.*, 2013, vol. 36, p. 547.
- 149. Lin, Z., Goikolea, E., Balducci, A., Naoi, K., Taberna, P.L., Salanne, M., Yushin, G., and Simon, P., Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough, *Materials Today*, 2018, vol. 21. p. 419.
- Miller, J.R., Perspective on electrochemical capacitor energy storage, *Applied Surface Science*, 2018, vol. 460, p. 3.
- 151. Yassine, M. and Fabris, D., Performance of Commercially Available Supercapacitors, *Energies*, 2017, vol. 10, p. 1340.
- 152. Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Sun, F., and Dorrell, D.G., A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective, *Re-newable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 81, p. 1868.
- 153. Chee, W.K., Lim, Zainal, Z., Huang, N.M., Harrison, I., and Andou, Y., Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review, *J. Phys. Chem. C.*, 2016, vol. 120, p. 4153.
- 154. Miller, J.R., Engineering electrochemical capacitor applications, *J. Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 726.
- 155. Lewandowski, A. and Galinski, M., Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 822.
- 156. Mastragostino, M. and Soavi, F., Strategies for highperformance supercapacitors for HEV, *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, p. 89.

- 157. Paleo, A.J., Stait, P., Brigandì, A., Ferreira, F.N., Rocha, A.M., and Lufrano, F., Supercapacitors based on AC/MnO<sub>2</sub> deposited onto dip-coated carbon nanofiber cotton fabric electrodes, *Energy Storage Materials*, 2018, vol. 12, p. 204.
- 158. Hosseini, M.G., Rasouli,H., Shahryari,E., and Naji, L., Electrochemical behavior of a Nafion membrane-based solid-state supercapacitor with a graphene oxide–multiwalled carbon nanotube–polypyrrole nanocomposite, *J. APPL. POLYM. SCI.*, 2017, vol. 13, p. 44926.
- 159. Łatoszy'nska, A.A., Taberna, P., Simon, P., and Wieczorek, W., Proton conducting Gel Polymer Electrolytes for supercapacitor.applications, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 242, p. 31.
- 160. Li, J., Qiao J., and Lian, K., Hydroxide ion conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: A review., *Energy Storage Materials*, 2020, vol. 24, p. 6.
- 161. Oren, Y., Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment—past, present and future (a review), *Desalination*, 2008, vol. 228, p. 10.
- 162. Strathmann, H., Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment Sustainability Scienceand Engineering, Elsevier Pabl., 2010.
- 163. Вольфкович, Ю.М. Емкостная деионизация воды. Электрохимия. 2020. Т. 56. С. 20. [Volfkovich, Yu.M., Capacitive Deionization of Water (A Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 18.]
- 164. Suss, M.E., Baumann, T.F., Bourcier, W.L., Spadaccini, C.M., Rose, K.A., Santiago, J.G., and Stadermann, M., Capacitive desalination with flow-through electrodes, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 9511.
- 165. Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhalin, A.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., and Park, D., Capacitive deionization of aqueous solutions. modeling and experiments, *Desalination and water treatment*, 2017, vol.69, p. 130.
- 166. Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhalin, A.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., Milyutin, V.V., and Park, D., Electrodes Based on Carbon Nanomaterials: Structure, Properties and Application to Capacitive Deionization in Static Cells. Cahapter 9. Nano-Optics, Nanophotonics, Nanomaterials, and Their Applications. Edited by Olena Fesenko and Leonid Fesenko. *Shpringer publ*, 2018, p. 127.
- 167. Rica, R.A., Ziano, R., Salerno, D., Mantegazza, F., and Brogioli, D., Thermodynamic Relation between Voltage-Concentration Dependence and Salt Adsorption in Electrochemical Cells, *Phys. Rev. Lett*, 2012, vol. 109, p. 156103.
- 168. Evlashin, S.A., Maksimov, Y.M., Dyakonov, P.V., Pilevsky, A.A., Maslakov, K.I., Mankelevich, Y.A., Voronina, E.N., Vavilov, S.V., Pavlov, A.A., Zenova, E.V., Akhatov, I.S., and Suetin, N.V., N-Doped Carbon NanoWalls for Power Sources, *Scientific Reports.*, 2019, vol. 9, p. 6716.
- 169. Porada, S., Zhao R., Van Der Wal, A., Presser, V., and Biesheuvel, P.M., Review on the science and technol-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

ogy of water desalination by capacitive deionization, *Prog. Mater. Sci.*, 2013, vol. 58, p. 1388.

- 170. Jia, B. and Zhang, W., Preparation and application of electrodes in capacitive deionization (CDI): a state-of-art review, *Nanoscale research letters*, 2016, vol. 11, p. 64.
- 171. Oladunni, J., Zain, J.H., Hai, A., Banat, F., and Bharath, G., A comprehensive review on recently developed carbon based nanocomposites for capacitive deionization: from theory to practice, *Separation and Purification Technology*, 2018, vol. 22, p. 291.
- 172. Andelman, M., Flow Through Capacitor basics, *Separation and Purification Technology*, 2011, vol. 80, p. 262.
- 173. Biesheuvel, P.M., Bazant, M.Z., Cusick, R.D., Hatton, T.A., Hatzell, K.B., Hatzell, M.C., Liang, P., Lin, S., Porada, S., Santiago, J.G., Smith, K.C., Sta-

dermann, M., Su, X., Sun, X., Waite, T.D., van der Wal, A., Yoon, J., Zhao, R., Zou, L., and Suss, M.E., Capacitive Deionization–defining a class of desalination technologies, *Applied Physics*, 2017, vol. 16, p. 19.

- 174. Вольфкович, Ю.М., Михалин, А.А., Рычагов, А.Ю. Измерение поверхностной проводимости пористых углеродных электродов. Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 667. [Volfkovich, Yu.M., Mikhalin, А.А., and Rychagov, A.Yu., Surface Conductivity Measurements for Porous Carbon Electrodes, Russ. J. Electrochem., 2013, vol. 49, p. 594.]
- 175. Volfkovich, Yu.M., Kononenko, N.A., Mikhalin, A.A., Kardash, M.M., Rychagov, A.Yu., Tsipliaev, S.V., Shkirskaya, S.A., and Sosenkin, V.E., Capacitive deionization of water involving mosaic membranes based on fibrous polymer matrices, *Desalination and water treatment*, 2020, vol. 182, p. 77.

## СИНТЕЗ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОЛЕНТ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕМОГЛОБИНА

© 2021 г. Ч. Двараканат Шрути<sup>*a*</sup>, Г. Шиваппа Суреш<sup>*a*, \*</sup>

<sup>а</sup>Женский колледж NMKRV, Бангалор, 560011 Индия \*e-mail: sureshssmrv@yahoo.co.in Поступила в редакцию 20.03.2020 г. После доработки 14.08.2020 г. Принята к публикации 31.08.2020 г.

Изготовлен простой надежный электрод для определения гемоглобина с использованием палладиевых нанолент. Палладиевые наночастицы синтезированы с использованием плодов Магнолии заостренной (*M. acuminata*); в результате их самоорганизации получали палладиевые наноленты без использования каких-либо дополнительных реактивов. Физические характеристики модифицированного электрода определены методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии электрохимического импеданса. Электрохимические свойства разработанного электрода в применении к определению гемоглобина изучены методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Этот модифицированный электрод весьма чувствителен к гемоглобину при потенциале —351 мВ. Его время срабатывания 2 с, наименьшая определяемая концентрация гемоглобина 0.039 мкМ. Предложенный электрод устойчив и воспроизводим.

Ключевые слова: электрохимия, гемоглобин, наноленты

DOI: 10.31857/S0424857021040083

#### введение

Наноматериалы находятся в фокусе всеобщего внимания при различных исследованиях благодаря их многочисленным применениям в различных областях, таких как производство катализаторов, ультрасовременная электроника, супер-"эмульсии" магниты, фотографические И ксерография [1]. Применение наноматериалов в медицине вызывает большой интерес у исследователей и стимулирует изучение уникальных электронных и оптических свойств наноматериалов. Размерность - важный фактор при определении свойств таких наноматериалов. В последнее десятилетие особый интерес привлекают одномерные наноматериалы – такие как нанотрубки, нанопроволоки и наностержни. Среди этих одномерных наноматериалов у нанолент есть свое особое место в их применении. Для того, чтобы приготовить наноленты, необходимо вначале синтезировать наночастицы. По сравнению с золотом и платиной палладий более распространенный благородный металл, следовательно, он экономически выгоднее. Таким образом, палладиевые наночастицы - хорошие заменители золотых и платиновых наночастиц, обладающие схожими свойствами, такими как большое отношение поверхности к объему и наличие поверхностного плазменного резонанса, что необходимо для применения в электрохимических и биохимических сенсорных устройствах [2]. Палладиевые наночастицы можно синтезировать различными химическими методами, используя восстановители, однако присутствие следов этих непрореагировавших восстановителей в синтезированных наночастицах может вызывать отравление, что может быть препятствием на пути их использования для целей, связанных с биологией. Поэтому в качестве восстановителей выбирают растительные экстракты, которые служат испытанным средством [3]. Для получения наночастиц можно использовать многие подобные экстракты.

*Миза acuminata*, более известная как Декка красная, принадлежит к семейству Musaceae. Ее плоды помогают при лечении диареи и желудочных коликов. Поедание ее цветов облегчает боли у женщин при месячных и климактерических кровотечениях. Цветы банана также содержат питательные вещества и витамины, которыми лечат детское недоедание и телесную слабость [5]. Такой экстракт содержит большое количество фенольных соединений и флавоноидов [4]. Полифенолы, присутствующие в растительном экстракте, можно использовать в качестве восстановителей или стабилизаторов [6].

Для того, чтобы получить наноматериал с заданной размерностью, наночастицы металла собирают, используя структурирующие агенты или шаблоны или стабилизаторы, например поливинилпирролидон [7] или катализатор на основе цеолита [8], либо применяют гидротермальный метод. Здесь наиболее предпочтителен сольвотермальный метод, поскольку в нем используются органические растворители, которые легко удаляются после синтеза, чтобы избежать помех с их стороны при определении гемоглобина. Это позволяет получать беспримесные наноленты. Наноленты обладают поверхностью, чрезвычайно чувствительной к адсорбции [9], позволяющей определять такие аналиты, как глюкоза, пероксиды, аскорбиновая кислота, гемоглобины.

Гемоглобин – это респираторный белок в эритроцитах, принадлежащий к семейству глобулярных белков, отвечающих за перенос кислорода. Согласно Всемирной организации здоровья (ВОЗ), нормальный уровень гемоглобина у мужчин и женщин старше 15 лет равняется, соответственно, 130 и 120 г/л; эти (или более высокие) значения означают здоровое функционирование организма [10, 11]. С гемоглобином так или иначе связан ряд болезней: анемия [12], диабет [13], гематемезис [14], гематурия [15]. Поэтому определение гемоглобина очень важно для клинического анализа. Были предложены многочисленные методы определения гемоглобина, такие, например, как молекулярный импринтинг – создание связующих центров на полимерном листе, запоминающих молекулы. Другой способ определения гемоглобина использует ферменты. Эти общепринятые методы, как правило, требуют высокочистых и очень токсичных реактивов и весьма времязатратны. Большой интерес проявляется по отношению к электрохимическим методам определения гемоглобина. Например, для такого определения используются неорганические катализаторы, с помощью которых модифицируют поверхность электрода с наноматериалами, чтобы облегчить перенос электрона непосредственно между электродом и активными белками. Дополнительно, при создании электрохимических устройств используют наночастицы различных морфологических форм [10].

Молекулы гемоглобина содержат электроактивную группу с гемовым железом, обладающую высокой чувствительностью, благодаря способности этой группы облегчать быстрый переход электронов. Эта группа с гемовым железом содержит атом двухвалентного железа (Fe<sup>2+</sup>), который окисляется до иона трехвалентного железа (Fe<sup>3+</sup>) [16]; однако на немодифицированном электроде заметить переход ионов двухвалентного железа в трехвалентное затруднительно. Поэтому необходимо модифицировать поверхность для того, чтобы повысить его чувствительность. Такое модифицирование может быть осуществлено с использованием различных материалов наноматериалов, флавоноидов или растительных экстрактов.

В настоящей работе наночастицы палладия синтезированы экологичным методом с использованием экстракта плодов *Musa acuminata*. Полученные наночастицы были самоорганизованы с использованием сольвотермального метода в палладиевые наноленты. Электроды с чистой поверхностью были модифицированы этими палладиевыми нанолентами для электрохимического определения гемоглобина.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

## Материалы

Моногидрат хлористого палладия(II), маннитол, этанол, лиофилизованный порошок человеческого гемоглобина были приобретены у компании Sigma—Aldrich. Фосфатный буферный раствор с pH 3 был приготовлен из маточного стандартного раствора 0.1 M  $K_2$ HPO<sub>4</sub> + 0.1 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> с использованием растворов 0.5 M HCl и 0.5 M NaOH. Все химикаты использовали без дополнительной очистки.

#### Изготовление электрода

Графитовый электрод, стержень диаметром 6 мм, был приобретен у компании Merck. Он был вставлен в тефлоновый полый стержень-кожух подходящего диаметра. Свободную поверхность электрода полировали до зеркального блеска с помощью полировального набора для электродов РК-3, включающего водные полировальные пасты из алмаза (зерно 1 мкм) и оксида алюминия (зерно 0.05 мкм). После этого графитовый стержень промывали чистой водой в ультразвуковой ванне в течение 9 мин. Палладиевые наноленты растворяли в чистой воде (1 мг/мл) и выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 6 мин до полного диспергирования. Каплю дисперсии палладиевых нанолент (5 мкл) наносили на отполированный графитовый электрод, и давали раствору высохнуть на поверхности до следующего дня. Такой модифицированный электрод обозначим как Pd-наноленты/графит.

#### Электрохимические измерения

Измерения методами циклической вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса и хроноамперометрии проводили с

помощью электрохимического комплекса Versa stat 3 (Princeton Applied Research, США). Физические характеристики измеряли с помощью настольного рентгеновского дифрактометра с Си $K_{\alpha}$ -излучением ( $\lambda = 1.5418$  Å) и сканирующего электронного микроскопа Sanning (15.0 кВ). Все эксперименты проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке, содержащей рабочий электрод с чистой поверхностью или модифицированный (Pd-наноленты/графит), насыщенный каломельный электрод (НКЭ) сравнения и вспомогательный электрод – платиновую проволочку.

#### Получение растительного экстракта

100 г собранных плодов *М. acuminata*, промытых чистой водой, очищенных от кожуры и мелко нарубленных, экстрагировали в ультразвуковой ванне в 200 мл чистой воды в качестве растворителя в течение ночи. Полученный экстракт хранили в холодильнике до использования в экспериментах.

#### Синтез наночастиц палладия

0.04 М PdCl<sub>2</sub> растворяли в 20 мл чистой воды. Раствор подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин до полного диспергирования PdCl<sub>2</sub>. Добавляли 2 мл растительного экстракта и оставляли до утра с перемешиванием магнитной мешалкой [17]. Изменение цвета от светло-коричневого до черного указывает на образование наночастиц палладия. Полученный раствор центрифугировали и несколько раз промывали водой. После сушки в вакууме получали наночастицы палладия.

#### Синтез палладиевых нанолент

10 мг наночастиц палладия растворяли в 70%-ном этаноле при непрерывном перемешивании и получали раствор А. 2.5 мг маннитола растворяли в воде и получали раствор Б. Растворы А и Б смешивали, и смесь перемешивали магнитной мешалкой в течение часа, затем переносили в автоклав, футерованный тефлоном, и нагревали при 110°С в течение 5 ч, после чего охлаждали. К полученному продукту по каплям добавляли чистой воды, после чего центрифугировали и сушили в вакууме при 50°С в течение 7 ч [18]. Длинные полигидроксильные цепочки молекул маннитола избирательно адсорбировались на палладиевых наночастицах, связывая палладиевые слои и образуя наноленты [18].

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

## Характеристики модифицированного электрода

Физические характеристики. Рентгеновские дифрактограммы дают анализ текстуры, поскольку определяется превалирующая ориентация кристаллитов и подтверждается их размер и идентифицируется продукт. Образование наночастиц и нанолент палладия было подтверждено именно этим методом. Рисунок 1а показывает пики при 40° (20), 46° (20), 69° (20) и 82° (20), относящиеся к кристаллическим плоскостям, соответственно, (111), (200), (220) и (311) наночастиц Рd. Кристаллическая структура - кубическая гранецентрированная (fcc) [19]. Рентгеновская дифрактограмма образца с нанолентами (рис. 1б) такая же, что и для наночастиц Pd. Присутствие узкого и более слабого пика на дифрактограмме образца с нанолентами вызвано хорошо определенными плоскостями того же кристаллического направления. Поэтому дифрактограммы для наночастиц и нанолент различаются [20]. Рентгено-дифракционный анализ с использованием формулы Дебая-Шеррера дает диаметр кристаллитов 12.4 нм.

Тонкий порошок наночастиц палладия диспергировали в чистой воде в ультразвуковой ванне в течение 180 с и сушили. Высушенный образец анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), дающим изображение поверхности в электронном луче. На рис. 2а дана микрофотография образца, показывающая форму наночастиц. Палладиевые наноленты также диспергировали в чистой воде в ультразвуковой ванне в течение 180 с и сушили. Микрофотография этого образца дана на рис. 26, который показывает образование палладиевой наноленты. Ширина наноленты равняется приблизительно 30.2 нм. SEM-микрофотографии показывают морфологию палладиевых частиц. Они также говорят о том, что палладиевые наноленты хорошо отделены друг от друга.

Электрохимические характеристики. В настоящей работе емкость синтезированных нанолент изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса. Этот метод также эффективен при изучении модифицирования поверхности электродов. Предварительно мы записывали циклические вольтамперограммы в 0.1 М растворе "пробной" окислительно-восстановительной системы  $[Fe(CN)_6^{3-/4-}]$  на электродах как с чистой, так и с модифицированной поверхностью. Наблюдается хорошо выраженный квазиобратимый пик тока. Потенциал пика этой "пробной" системы на электродах с чистой и модифицированной поверхностью наблюдается, соответственно, при 420 и 468 мВ (рис. 3а). Наблюдается рост высоты окислительно-восстановительного



Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма Рd-наночастиц (а) и Pd-нанолент (б).



Рис. 2. SEM-микрофотографии наночастиц палладия (а) и палладиевых нанолент (б).

пика тока на модифицированном электроде (219.5 мкА) по сравнению с электродом с чистой поверхностью (45 мкА). Этот рост пика тока связан с наличием на электроде проводящего материала — палладиевых нанолент. Благодаря этому, площадь поверхности электрода увеличивается, что облегчает перенос электронов.

Годографы импеданса измеряли на частицах от 100 кГц до 0.1 Гц. График зависимости дей-

ствительной (Z') от мнимой составляющей (-Z'') импеданса отражает комплексное сопротивление ячейки (W). Фитинг Q годографа импеданса дает для сопротивления переноса заряда ( $R_{ct}$ ) величины 115.7 и 31.12 Ом, соответственно, для электрода с чистой поверхностью и модифицированного (рис. 36). Наблюдаемое уменьшение сопротивления переноса заряда при модифицировании электрода ясно показывает, что модифицирова-



**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы (а) и годограф импеданса (б) графитового электрода с чистой поверхностью (*a*) и модифицированного электрода Pd-наноленты/графит (*б*) в 1 мМ растворе  $Fe(CN)_{6}^{3/4-}$ .

ние существенно облегчает перенос заряда, благодаря увеличению площади поверхности электрода. Другие параметры – это сопротивление раствора ( $R_{\rm s}$ ), фарадеевское сопротивление ( $R_{\rm f}$ ), фарадеевская емкость ( $C_{\rm f}$ ), число переносимых электронов (n) и емкость двойного электрического слоя ( $C_{dl}$ ). Величина  $C_{dl}$  отражает пористость и шероховатость электрода. У модифицированного электрода величина C<sub>dl</sub> заметно больше, чем у электрода с чистой поверхностью, поскольку наноструктура модифицированного электрода может стать причиной увеличения его пористости и шероховатости. Это облегчает реальный перенос электронов. Значения найденных параметров приведены в табл. 1. Величину эффективной площади поверхности электродов определяли по уравнению Рэндлса-Шевчика:

$$I_{\rm p} = 2.69 \times 10^5 A n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} c, \qquad (1)$$

где  $I_p$  — пиковый окислительно-восстановительный ток, n — число переносимых электронов, v — скорость развертки потенциала (В с<sup>-1</sup>), c — концентрация пробной окислительно-восстановительной системы (М), A — площадь поверхности электрода (см<sup>2</sup>), а D — коэффициент диффузии электроактивного вещества (см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>). Эффективная площадь поверхности модифицированного электрода равняется 0.1 см<sup>2</sup>, а электрода с чистой поверхностью — 0.044 см<sup>2</sup>. Таким образом, модифицированный электрод с большей площадью поверхности, чем электрод с чистой поверхностью, обеспечивает быстрый перенос электрона, что подразумевает более высокую проводимость.

#### Электрокаталитическое окисление гемоглобина на модифицированном электроде

Электрокаталитическое окисление предполагает разную каталитическую активность гемогло-

Таблица 1. Данные спектроскопии электрохимического импеданса для электрода с чистой поверхностью и модифицированного электрода "Pd-наноленты/графит"

Электрод	<i>R</i> <sub>s</sub> , Ом	<i>R</i> <sub>ct</sub> , Ом	<i>R</i> <sub>f</sub> , Ом	C <sub>dl</sub> , мФ	$C_{ m f}$ , м $\Phi$	п
С чистой поверхностью	50.73	115.7	2492	0.002	6.9	0.8
Модифицированный	282.8	31.12	1115	0.003	7.1	0.8

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021



**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы, снятые в 0.5 М фосфатном буферном растворе с рН 3 при скорости развертки потенциала 0.1 В с<sup>-1</sup>: электрод с чистой поверхностью (*a*), модифицированный электрод в отсутствие гемоглобина (*б*), модифицированный электрод в присутствии 0.78 мкМ гемоглобина (*в*).

бина на электроде с чистой поверхностью и на модифицированном электроде. Другими словами, на модифицированном электроде повышается чувствительность по отношению к определяемому веществу. Вначале мы измеряли проводимость модифицированного электрода, записывая циклические вольтамперограммы. Затем, записывали циклическую вольтамперограмму модифицированного электрода в отсутствие аналита – гемоглобина, что давало рост тока по сравнению с электродом с чистой поверхностью. Наконец, добавляли 0.78 мкМ гемоглобина в качестве аналита к 0.5 М фосфатному буферному раствору с рН 3 и проводили измерения на электроде с чистой поверхностью и на модифицированном электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В с<sup>-1</sup>. На электроде с чистой поверхностью после добавления аналита не наблюдается окислительно-восстановительного пика тока. Модифицированный же электрод способен реагировать на аналит и демонстрирует катодный пик тока при –351 мВ (рис. 4). Появление пика тока на модифицированном электроде обязано наличию палладиевых нанолент, которые обеспечивают высокое отношение поверхность/объем [21]. Также и емкость двойного электрического слоя на модифицированном электроде выше, что вызвано его шероховатостью. Поэтому на таком электроде биомолекулы дают хорошо различаемый пик тока. Таким образом, распознавание пиковых токов аналита доказывает, что палладиевые наноленты позволяют определять гемоглобин.



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы, снятые на модифицированном электроде в 0.5 М фосфатном буферном растворе с рН 3 при скорости развертки потенциала 0.1 В с<sup>-1</sup> при возрастающей концентрации гемоглобина от 0.1 до 0.5 мкМ.

# Влияние pH на определение гемоглобина на электроде "Pd-наноленты/графит"

На восстановление биомолекул на электроде "Pd-наноленты/графит" оказывает влияние pH электрода. По этой причине мы исследовали влияние pH на поведение модифицированного электрода, снимая на нем циклические вольтамперограммы в области pH от 2 до 9. На рис. 7 показана зависимость пикового тока от pH. Из рисунка видно, что в 0.78 мкМ растворе гемоглобина наивысший пик катодного тока наблюдается при pH 3; с ростом pH пик тока постепенно снижается. Уравнение линейной регрессии для этой зависимости таково:

$$E_{\rm pa}(B) = 3.0035 - 0.1014 \,\mathrm{pH}, \ R = 0.217.$$
 (2)

Планка погрешности на этом линейном графике показывает, что ошибка пренебрежимо мала.

# Влияние увеличения концентрации аналита на поведение модифицированного электрода

Мы исследовали влияние увеличения концентрации гемоглобина, как аналита, с целью оценить чувствительность электрода "Pd-наноленты/графит". В итоге, концентрацию гемоглобина (Hb) повышали с 0.1 до 0.5 мкМ (рис. 5). С каждым приращением концентрации пиковый ток подрастал по линейному закону, за исключением двух последних приращений. Пик тока при этом слегка сдвинулся вправо, что может быть связано



**Рис. 6.** Амперометрический отклик гемоглобина при 0.1 В (а); врезка – линейный фитинг. Кривая – нелинейный фитинг (б).



**Рис.** 7. Влияние pH на определение гемоглобина на модифицированном электроде при 0.1 В (а); зависимость от pH с планкой погрешности (б).

с присутствием фенольных фитохимических соединений в растительном экстракте, вызывающих отталкивание молекул аналита в растворе электролита. Циклические вольтамперограммы при увеличении концентрации аналита снимали в фосфатном буферном растворе с рН 3 при скорости развертки потенциала 0.1 В с<sup>-1</sup>. Уравнение линейной регрессии для этой зависимости таково:

$$I_{\rm pa}(A) = -1.0340 + 8.362c_{\rm Hb}({\rm M}{\rm K}{\rm M}), \ R = 0.7652.(3)$$

Причиной возникновения катодного пика может быть высвобождение протонов по отношению к фосфатному буферному раствору [21].

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

#### Хроноамперометрическое определение гемоглобина

Мы проводили хроноамперометрические измерения с целью оценить чувствительность и время отклика электрода "Pd-наноленты/графит" по отношению к данному аналиту, используя в качестве электролита фосфатный буферный раствор с pH 3. Рисунок 6 показывает токовый отклик гемоглобина с ростом его концентрации каждый раз на 0.1 мкМ за 30 с при потенциале 0.2 В на электроде "Pd-наноленты/графит". Чувствительность модифицированного электрода составила

Электрод	Наименьшая определяемая концентрация	Ссылка	
Поли(метиленовый голубой)/стеклоуглерод	4 мкМ	[22]	
GaAs/ү-меркаптопропилтриметоксисилан/ аминопропилтриметоксисилан	1.6 мМ	[23]	
Раствор 9,10-антрахинона, ртутный электрод	50 нМ	[24]	
Гемоглобин/полимерный электролит	110 нМ	[25]	
Рd-наноленты/графит	0.039 мкМ	Настоящая работа	

Таблица 2. Сравнение предложенного электрода "Pd-наноленты/графит" с другими описанными в литературе модифицированными электродами для определения гемоглобина

9.04 мкА, а наименьшая определяемая концентрация равняется 0.039 мкМ, что лучше опубликованных в работах [22–25] данных. Постоянный токовый отклик устанавливается за 2 с, он зависит от модифицирования. Врезка (рис. 6а) представляет калибровочную кривую "ток-концентрация" (линейный фитинг); уравнение линейной регрессии для нее таково

$$I_{\rm pa}({\rm M}\kappa{\rm A}) = 2.2416 + 12.5313c_{\rm Hb}({\rm M}\kappa{\rm M}),$$
 (4)  
 $R = 0.9546.$ 



**Рис. 8.** Циклические вольтамперограммы, снятые в 0.5 М фосфатном буферном растворе с рН 3 при скорости развертки потенциала 0.1 В  $c^{-1}$  на модифицированном электроде в первый день (зеленая) и на двадцать первый день (красная) в присутствии 0.78 мкМ гемоглобина.

Рисунок 6 (врезка) подтверждает хорошую воспроизводимость, планка погрешности показывает, что отклонение от линейности пренебрежимо мало. На рис. 6б показана кривая зависимости тока от концентрации (нелинейный фитинг), уравнение нелинейной регрессии таково:

$$I_{\rm pa}({\rm M}\kappa{\rm A}) = -79.2899 + \frac{104\ 502.6}{1153.55\sqrt{\pi/2}} \times e\frac{-2(x-157.766)}{1330\ 677.6}c_{\rm Hb}({\rm M}\kappa{\rm M}), \ R = 0.9877.$$
(5)

В табл. 2 проведено сравнение характеристик модифицированного электрода "Pd-наноленты/графит" с другими ранее описанными электродами для определения того же аналита. Видно, что у нашего модифицированного электрода самое короткое время отклика среди всех описанных в литературе электродов.

#### Стабильность и воспроизводимость модифицированного электрода

Стабильность модифицированного электрода оценивали с использованием метода циклической вольтамперометрии. Проводили долговременные измерения – определение гемоглобина на модифицированном электроде в фосфатном буферном растворе с рН 3. Модифицированный электрод оставался стабильным в течение трех недель (рис. 8). После успешного определения аналита в серии опытов через каждые 24 ч не наблюдалось сколько-нибудь заметного загрязнения электрода. Хорошо диспергированные наноленты плотно прилегают к графитовому электроду даже после многократных электрохимических тестов на увеличение концентрации гемоглобина, влияние pH и хроноамперометрические эксперименты. Это доказывает стабильность электрода "Pd-наноленты/графит". Таким образом, описанный электрод является воспроизводимым и устойчивым.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе синтез палладиевых наночастиц с помощью экстракта плодов M. acuminata подтвержден методами рентгено-дифракционного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Самоорганизация палладиевых наночастиц позволяет получить наноленты сольвотермальным методом, что также подтверждено методами рентгено-дифракционного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Капельным нанесением нанолент на графитовый электрод приготовлен модифицированный электрод для определения гемоглобина при потенциале —351 мВ. Проведены последовательные электрохимические эксперименты для оценки электрокаталитической активности электрода, влияния увеличения концентрации гемоглобина и рН раствора, которые подтвердили высокую чувствительность электрода "Pd-наноленты/графит" по отношению к определению гемоглобина с быстрым откликом (2 с). Модифицированный электрод также демонстрирует устойчивость против загрязнения поверхности, прекрасные стабильность и воспроизводимость.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят г-на А.В.С. Мерфи, почетного секретаря Rashtreeya Sikshana Samiti Trust (Бангалор) и д-ра С. Надигера, директора женского колледжа NMKRV (Бангалор) за их постоянные поддержку и содействие.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li, Q., Li, H., Pol, V.G. et al., Sonochemical synthesis, structural and magnetic properties of air-stable Fe/Co alloy nanoparticles, *New J. Chem.*, 2003, vol. 27, p. 1194.
- Petla, R.K., Vivekanandhan, S., Misra, M., Mohanty, A.K., and Satyanarayana, N., Soybean Glycine max, vol. Leaf Extract Based Green Synthesis of Palladium Nanoparticles. *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, 2012, vol. 3, p. 14.
- Shruthi, C.D. and Suresh, G.S., Reduced MWCNTs/Palladium Nanotubes Hybrid Fabricated

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

on Graphite Electrode for Simultaneous Detection of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid, *J. Electro-chem. Soc.*, 2018, vol. 165, no. 10, p. B458.

- Sumathy, V., Lachumy, S.J., Zakaria, Z., and Sasidharan, S., In vitro Bioactivity and Phytochemical Screening of Musa Acuminata Flower, *Pharmacologyonline*, 2011, vol. 2, p. 118.
- 5. Wuyts, N., Waele, D.D., and Swennen, R., Extraction and partial characterization of polyphenol oxidase from banana (Musa acuminata Grande naine) roots, *Plant Physiol. Biochem.*, 2006, vol. 44, p. 308.
- 6. Hsouna, A.B. and Hamdi, N., Pelargonium graveolens Aqueous Decoction: A New Water-Soluble Polysaccharide and Antioxidant-Rich Extract, *Lipids Health Disease*, 2012, vol. 11, p. 167.
- Xin, Q., Balankura, T., Zhou, Ya., and Fichthorn, K.A., Structure-Sensitive CO<sub>2</sub> Electroreduction to Hydrocarbons on Ultrathin 5-fold Twinned Copper Nanowires, *Nano letters*, 2017, vol. 17, no. 2, p. 312.
- Simancas, R., Dari, D., Velamazán, N., Navarro, M.T., Cantín, A., Jordá, J.L., and Sastre, G., Modular Organic Structure-Directing Agents for the Synthesis of Zeolites, *Science*, 2010, vol. 330, p. 1219.
- Sun, L., Zhang, Y., Li, J., Yi, T., and Yang, X., Graphene-Oxide-Directed Hydrothermal Synthesis of Ultralong MVO<sub>3n</sub> Composite Nanoribbons, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, no. 13, p. 4815.
- Hussain, K.K., Moon, J.M., Park, D.S., and Shim, Y.B., Detection of hemoglobin using hybrid molecularly imprinted polymers/carbon quantum dots-based nanobiosensor prepared from surfactant-free Pickering emulsion, Electrochemical Detection of Hemoglobin, *Electroanalysis*, 2017, vol. 29, p. 2190.
- Dai, Z., Liu, S., Ju, H., and Chen, H., Direct electron transfer and enzymatic activity of hemoglobin in a hexagonal mesoporous silica matrix, *Biosensors Bioelectron.*, 2014, vol. 19, p. 861.
- Sankaran, V.G. and Weiss, M.J., Anemia: progress in molecular mechanisms and therapies. *Nat. Measured*, 2015, vol. 21, p. 221.
- Mayer, T.K. and Freedman, Z.R., Protein glycosylation in diabetes mellitus: a review of laboratory measurements and of their clinical utility, *Clin. Chim. Acta*, 1983, vol. 127, p. 147.
- Gralnek, I.M., Barkun, A.N., and Bardou, M., Management of acute bleeding from a peptic ulcer, *N. Engl. J. Measured*, 2008, vol. 359, p. 928.
- 15. Landefeld, C.S. and Beyth, R.J., Anticoagulant-related bleeding: clinical epidemiology, prediction, and prevention, *Am. J. Med.*, 1993, vol. 95, p. 315.
- 16. Lee, T.J., Choi, W., et al., Insulin in the nervous system and the mind: functions in metabolism, memory, and mood, *Sensors*, 2016, vol. 16, p. 660.
- Scheibe, B., Borowiak-Palen, E., and Kalenczuk, R.J., Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes, *Mater. Characteriz.*, 2010, vol. 61, p. 185.
- Xing, Y., Cheng, R., Li, H., Liu, Z., and Du, C., Mannitol-assisted synthesis of ultrathin Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> architec-

tures: excellent selective adsorption and photocatalytic performance. J. Nanoparticle Res., 2019, vol. 21, no. 2.

- 19. Sheny, D.S., Philip, D., and Mathew, J., Rapid green synthesis of palladium nanoparticles using the dried leaf of Anacardium occidentale, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2012, vol. 91, p. 35.
- Palanisamy, S., Ezhil Vilian, A.T., and Chen, Sh.-M., Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase at Reduced Graphene Oxide/Zinc Oxide Composite Modified Electrode for Glucose Sensor, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 2153.
- Huang, F., Peng, Y., Jin, G., and Zhang, S., Sensitive Detection of Haloperidol and Hydroxyzine at Multi-Walled Carbon Nanotubes-Modified Glassy Carbon Electrodes, *Sensors*, 2008, vol. 8, p. 1879.

- Brett, C.M.A., Inzelt, G., and Kertesz, V., Methylene Blue/Multiwall Carbon Nanotube Modified Electrode for the Amperometric Determination of Hydrogen Peroxide, *Anal. Chim. Acta*, 1999, vol. 385, p. 119.
- 23. Tatikonda, A.K., Tkachev, M., and Naaman, R., A highly sensitive hybrid organic—inorganic sensor for continuous monitoring of haemoglobin, *Biosens. Bio-electron.*, 2013, vol. 45, p. 201.
- 24. Zhu, Z. and Li, N.-Q., Electrochemical studies of 9,10anthraquinone interacting with hemoglobin and determination of haemoglobin, *Microchim. Acta*, 1999, vol. 130, p. 301.
- 25. Majidi, M.R., Saadatirad, A., and Alipour, E., Voltammetric Determination of Hemoglobin Using a Pencil Lead Electrode, *Electroanalysis*, 2011, vol. 23, p. 1984.

УДК [546.881.5+546.185]:[548.73+543.572.3+544.6.018.462.4]

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ LiZr<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3 - x</sub> © 2021 г. В. И. Петьков<sup>а,</sup> \*, А. С. Шипилов<sup>а,</sup> \*\*, Д. Г. Фукина<sup>a</sup>,

И. А. Стенина<sup>*b*</sup>, А. Б. Ярославцев<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия <sup>b</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия \*e-mail: petkov@inbox.ru

\*\**e-mail: as-shipilov@yandex.ru* Поступила в редакцию 30.07.2020 г. После доработки 10.09.2020 г. Принята к публикации 22.09.2020 г.

Ванадат-фосфаты LiZr<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>*x*</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3 - *x*</sub> синтезированы золь-гель-методом с последующей термообработкой и исследованы с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, синхронных дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и импедансной спектроскопии. Обнаружено образование в системе LiZr<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>*x*</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3 - *x*</sub> ограниченного ряда твердых растворов ( $0 \le x \le 0.8$ ) со структурой типа NASICON (Sc<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). Увеличение содержания ванадия в системе LiZr<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>*x*</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3 - *x*</sub> приводит к росту литий-ионной проводимости, которая для LiZr<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>0.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2.4</sub> достигает 6.3 × 10<sup>-3</sup> См/см при 570 К. На температурных зависимостях проводимости образцов с *x* = 0.4–0.8 при повышенных температурах зафиксированы изломы, которые обусловлены растворением серебра из электродов в исследуемых материалах.

Ключевые слова: ванадат-фосфаты лития циркония, NASICON, синтез, рентгенография, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0424857021040071

## введение

Развивающийся рынок мобильных устройств и беспроводных технологий повысил спрос на литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Такие аккумуляторы благодаря высоким значениям удельной емкости, КПД и разности потенциалов массово применяются для питания электронных устройств [1, 2]. Одним из основных составляющих элементов ЛИА, которые в существенной мере определяют их мощность и безопасность, является электролит [3]. В большинстве современных ЛИА используются жидкие или гелевые электролиты [4], которые представлены растворами солей лития с крупным однозарядным анионом в различных апротонных растворителях [5, 6]. Основным преимуществом жидких электролитов является высокая проводимость. однако им присущ ряд недостатков, среди которых можно отметить небезопасность циклирования, одновременный перенос катиона и аниона [7]. В связи с этим в качестве альтернативы широко исследуются полимерные и твердые неорганические электролиты для полностью твердотельных аккумуляторов [8-10]. К основным преимуществам твердых электролитов стоит отнести высокую безопасность и возможность использования в широком интервале температур. В качестве таковых наиболее часто используются сложные сульфиды или фосфаты со структурой NASICON, материалы типа LISICON или со структурой граната [11–14]. Среди материалов со структурой NASICON значительный интерес представляет LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ввиду высокого потенциала восстановления. Однако при комнатной температуре ионная проводимость его низкотемпературной (триклинной) и высокотемпературной (ромбоэдрической) модификаций ниже, чем требуется для применения в ЛИА [15]. Структурные изменения при фазовом переходе связаны с перераспределением внекаркасных катионов лития в элементарной ячейке. В то же время широкие пределы изоморфных замешений дают возможность повысить проводимость LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> за счет варьирования концентрации дефектов и/или размеров проводящих каналов. Так, авторами работы [16] получен материал состава  $Li_{1,4}Ca_{0,2}Zr_{1,8}(PO_4)_3$ , проводимость которого при комнатной температуре достигла  $4.2 \times 10^{-5}$  См см<sup>-1</sup>.



Рис. 1. Годографы импеданса для LiZr<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>0.8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2.2</sub> при 301 (*a*), 573 (б) и 723 К (в).

Большая часть исследований, направленных на улучшение электрофизических характеристик LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, выполнена посредством гетеровалентных замещений в позиции Zr, что ведет к повышению концентрации носителей. В работе [17] рост ионной проводимости твердого раствора LiZr<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3 - x</sub> с увеличением значения xобусловлен ростом разупорядочения решетки по мере частичного замещения фосфора на мышьяк, что приводит к изменению условий переноса ионов лития по участкам с разным окружением. Нельзя исключить и роли увеличения размера проволящих каналов при замешении фосфора более крупным мышьяком. В этой связи можно ожидать повышения проводимости и в системе  $LiZr_2(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  при замещении фосфора более крупным ванадием. Поэтому целью данной работы является синтез  $LiZr_2(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  и исследование влияния замещения фосфора ванадием на ионную проводимость.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез литий-цирконий-ванадат-фосфатов состава  $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  в интервале значений х от 0 до 0.8 проводили золь-гель-методом из растворов хлорида лития, оксихлорида циркония, фосфорной кислоты и метаванадата аммония. Для синтеза использовали реактивы квалификации "х. ч.". Реакционные смеси высушивали при 363-423 К и подвергали термообработке на возлухе при 873. 1073 К не менее 24 ч на каждой стадии. При синтезе образцов использовали спекающую добавку ZnO в количестве 0.75 мас. % [18]. Оксид цинка добавляли в образцы, отожженные при 873 К, после чего прессовали таблетки при 200 МПа и подвергали отжигу при 1073 К. Поэтапный нагрев образцов чередовали с диспергированием. Синтезированные образцы представляли собой поликристаллические порошки желто-коричневого цвета.

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре XRD-6000 (Си $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda =$ = 1.54178 Å, диапазон углов 2 $\theta$  = 10°–50°). Для установления фазового состава образцов в процессе их получения после каждого этапа изотермического обжига и контроля однофазности полученных продуктов использовали рентгенофазовый анализ.

Состав образцов и характер связанности в структуре каркаса подтверждали ИК-спектроскопическими исследованиями. Спектры поглощения были записаны на ИК-Фурье-спектрометре FSM-1201 в диапазоне волновых чисел 400— 1400 см<sup>-1</sup>.

Дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрический анализ синтезированных образцов проводили с использованием синхронного термоанализатора DTG-60H фирмы Shimadzu в интервале температур 323– 1073 К при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин.

Ионную проводимость измеряли с помощью моста переменного тока ИПУ-62 в диапазоне частот 10 Гц–2 МГц с использованием цилиндрических прессованных таблеток (R = 5 мм, h = 2 мм) с серебряными электродами в интервале температур 323–733 К. Скорость нагрева составляла 2 К/мин. Типичные годографы импеданса приведены на рис. 1. Величину проводимости рассчитывали экстраполяцией полуокружности объемной составляющей проводимости на ось активных сопротивлений.

Анализ распределения ионов циркония и серебра в исследуемых образцах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа



**Рис. 2.** Дифрактограммы LiZr<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>, где x = 0 (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5).

Carl Zeiss NVision 40, оснащенного приставкой для микрозондового анализа.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, получены однофазные образцы  $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (x = 0-0.8) при 1073 K, кристаллизующиеся в структурном типе NASICON ( $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ ). С изменением состава твердого раствора наблюдается лишь плавное смещение дифракционных максимумов (рис. 2).

По результатам индицирования порошковых рентгенограмм наблюдается монотонный рост параметров элементарной ячейки, который обусловлен замещением атомов фосфора ( $r_{KY4} = 0.17$  Å) на более крупный ванадий ( $r_{KY4} = 0.355$  Å) (рис. 3).

Анализ ИК-спектров однофазных образцов ванадат-фосфатов показал наличие в их составе тетраэдрических группировок  $PO_4$  и  $VO_4$ , отсутствие конденсированных фосфатов и ванадатов. Наблюдаемое число полос в ИК-спектрах  $LiZr_2(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  (пр. гр.  $P2_1/n$ ) достаточно высокое, однако меньше предсказанного правилами отбора, которые допускают по 18 полос асимметричных валентных  $v_{as}$  и деформационных  $\delta_{as}$ -ко-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

лебаний и по 6 полос симметричных валентных  $v_s$  и деформационных  $\delta_s$ -колебаний.

На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии образцов  $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (x = = 0.4 - 0.8) наблюдаются аномалии, которые могут быть связаны с фазовым или химическим превращением, которому соответствует размытый по температуре эндоэффект при 673-873 К (рис. 4). Нагревание образцов от 298 до 1073 К, по данным термогравиметрического анализа, сопровождалось небольшой потерей массы, не имевшей значимых аномалий (рис. 4). Рентгенограммы образцов LiZr<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3 - x</sub> (x = 0.4-0.8) до и после ДСК исследования, снятые при комнатной температуре, практически совпадают в пределах погрешности. Данные РФА и ДСК показывают, что при температурах выше фазового превращения каркасный тип структуры твердого раствора сохраняется, изменение кристаллической решетки незначительное и происходит достаточно медленно.

Этот эффект воспроизводится при повторных измерениях. Аналогичные фазовые превращения, которые носят диффузный характер и размыты по температуре, наблюдали для фосфатов  $Li_3R_2(PO_4)_3$  с R = Sc, Cr, Fe и твердого раствора



**Рис. 3.** Параметры элементарных ячеек  $LiZr_2(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ .

 $Li_3Sc_{2-x}Fe_x(PO_4)_3$  [19]. Указанный переход, согласно данным структурных исследований, обусловлен разупорядочением литиевой подрешетки, изменения в каркасе минимальны.

Измерение проводимости в диапазоне 360– 740 К демонстрирует схожую картину с системой  $LiZr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  [16]. Наблюдается рост проводимости при увеличении содержания ванадия до x = 0.6, дальнейшее увеличение степени замещения слабо влияет на проводимость (рис. 5). Для образцов с x = 0 - 0.2 температурные зависимости ионной проводимости подчиняются закону Аррениуса во всей области изученных температур. В то же время для образцов с x = 0.4 - 0.8 повышение температуры выше области 570 К приводит к существенному замедлению темпов роста и даже к некоторому снижению проводимости. Причем при дальнейшем повышении температуры выше 670 К проводимость вновь растет. Максимальное значения проводимости при T == 570 К составляет 6.3 × 10<sup>-3</sup> См/см для образца  $LiZr_2(VO_4)_{0.6}(PO_4)_{2.4}$ .

Такое поведение совершенно не типично для твердых электролитов с ионной проводимостью, поскольку последняя, безусловно, является активационным процессом [3]. Причем по данным термогравиметрии (рис. 4) в данной области нет ни химических, ни фазовых превращений. Единственным логичным объяснением этого эффекта является то, что снижение проводимости образцов с *x* = 0.4–0.8 в диапазоне температур 560–670 К связано с частичным восстановлением ванадия за счет его взаимодействия с мелкодисперсным серебром, используемым в качестве электродов. Подобный эффект ранее наблюдался нами при исследовании кислого фосфата циркония со структурой NASICON за счет восстановления водорода [20]. Кроме того, авторы [21] с помощью рентгенофазового анализа показали формирование ванадатов серебра при взаимодействии образцов литий-ванадиевых бронз с серебром при близких температурах. После проведения эксперимента по исследованию проводимости отчетливо видно отсутствие серебра на поверхности таблеток исследуемого материала. Малое содержание серебра и/или образование твердых растворов не позволяет нам зафиксировать образования новых фаз. Поэтому для подтверждения данного эффекта было исследовано распределение серебра и циркония по сколу таблетки  $LiZr_2(VO_4)_{0.6}(PO_4)_{2.4}$  после измерения проводимости (рис. 6). На полученных зависимостях отчетливо видно, что как распределение ионов циркония, так и серебра является равномерным, без экстремумов вблизи поверхности, где исходно находилось серебро. Это указывает на растворение серебра в полученном материале и достаточно высокую его подвижность в нем.

Поскольку ионы серебра также могут участвовать в ионном переносе, можно было бы, напротив, ожидать повышения проводимости. Однако более значимую роль в данном случае, видимо,

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021



**Рис. 4.** Кривые ДТА (1) – ТГ (2) для LiZr<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>0.8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2.2</sub>.



**Рис. 5.** Температурные зависимости проводимости моноклинных твердых растворов  $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ , где x = 0 (*1*), 0.2 (*2*), 0.4 (*3*), 0.6 (*4*), 0.8 (*5*).

играет так называемый "полищелочной эффект", который выражается в понижении проводимости при наличии в образце пары подвижных ионов с различным зарядом [22]. Это так же, как и понижение поляризации анионов  $PO_4^{3-}$ , способствует понижению трансляционной подвижности кати-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

(б) (a) I12000 200 8000 °8 % 100 4000 0 0 0.5 1.0 1.5 2.0 0.5 1.0 1.5 2.0N *l*, мм *l*. MM

**Рис. 6.** Распределение циркония (а) и серебра (б) по толщине скола таблетки LiZr<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>0.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2.4</sub> после измерения проводимости.

онов лития. Отметим также, что в образцах с низким содержанием ванадия (x = 0.2) данный эффект проявляется при более высоких температурах, а при (x = 0) не проявляется вовсе.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез образцов  $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . Результаты РФА- и ИК-спектроскопии свидетельствуют об образовании ограниченного тверлого раствора co структурой NASICON  $(Sc_2(WO_4)_3)$ . Согласно данным ДСК и импедансной спектроскопии, образцы твердого раствора с x = 0.4 - 0.8 претерпевают фазовый переход. При изовалентном замещении  $P^{5+} \rightarrow V^{5+}$  с увеличением х объем элементарной ячейки кристаллической структуры твердого раствора LiZr<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3 - x</sub> возрастает в соответствии с тем, что ионный радиус  $V^{5+}$  (0.355 Å) существенно больше, чем для  $P^{5+}$  (0.17 Å). Одновременно наблюдается и увеличение ионной проводимости. В то же время для материалов с высоким содержанием ванадия в области высоких температур наблюдается некоторое понижение проводимости, которое обусловлено растворением серебра из электродов в исследуемых материалах.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12063) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований, и оборудования ЦКП "Новые материалы и ресурсосберегающие технологии" (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Scrosati, B. and Garche, J., Lithium Batteries: Status, Prospects and Future, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 2419.
- 2. Ярославцев, А.Б., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 8. С. 826. [Yaroslavtsev, A.B., Kulova, T.L., and Skundin, A.M., Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, vol. 84, no. 8, p. 826.]
- 3. Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M.O., and Lu L., Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 389, p. 198.
- Kim, S.-W., Seo, D.-H., Ma, X., Ceder, G., and Kang, K., Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, no. 7, p. 710.
- Ponrouch, A., Monti, D., Boschin, A., Steen, B., Johansson, P., and Palacín, M.R., Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 1, p. 22.
- 6. Kim, N., Myung, Y., Kang, H., Lee, J.-W., and Yang, M., Effects of Methyl Acetate as a Co-Solvent in Carbonate-Based Electrolytes for Improved Lithium Metal Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, no. 37, p. 33844.

- Stenina, I.A. and Yaroslavtsev, A.B., Nanomaterials for lithium-ion batteries and hydrogen energy, *Pure Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, no. 8, p. 1185.
- Zhang, Q., Liu, K., Ding, F., and Liu, X., Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries, *Nano Res.*, 2017, vol. 10, no. 12, p. 4139.
- Voropaeva, D.Y., Novikova, S.A., Kulova, T.L., and Yaroslavtsev, A.B., Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotonic solvents, *Ionics*, 2018, vol. 24, no. 6, p. 1685.
- Deng, K., Zeng, Q., Wang, D., Liu, Z., Qiu, Z., Zhang, Y., Xiao, M., and Meng, Y., Single-ion conducting gel polymer electrolytes: design, preparation and application, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, no. 4, p. 1557.
- Pinus, I.Yu., Khoroshilov, A.V., Gavrichev, K.S., Tarasov, V.P., and Yaroslavtsev, A.B., On cationic mobility in Nasicon phosphates LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Li<sub>0.9</sub>Ti<sub>1.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 212, p. 112.
- Петьков, В.И., Орлова, А.И., Шехтман, Г.Ш. Кристаллохимия и электропроводность двойных фосфатов M<sub>x</sub>Zr<sub>2.25 - 0.25x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Li, Na, K, Rb, Cs) NZP-структуры. Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 621.
- Bachman, J.C., Muy, S., Grimaud, A., Chang, H.-H., Pour, N., Lux, S.F., Paschos, O., Maglia, F., Lupart, S., Lamp, P., Giordano, L., and Shao-Horn, Y., Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, no. 1, p. 140.
- 14. Kim, S., Jung, C., Kim, H., Thomas-Alyea, K.E., Yoon, G., Kim, B., Badding, M.E., Song, Z., Chang, J., Kim, J., Im, D., and Kang, K., The Role of Interlayer Chemistry in Li-Metal Growth through a Garnet-Type Solid Electrolyte, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, no. 12, p. 1903993.
- Петьков, В.И. Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV. *Успехи химии*. 2012. Т. 81. № 7. С. 606. [Pet'kov, V.I., Complex phosphates formed by metal cations in oxidation states I and IV, *Russ. Chem. Rev.*, 2012, vol. 81, no. 7, p. 606.]

- Hanghofer, I., Gadermaier, B., Wilkening, A., Rettenwander, D., and Wilkening, H.M.R., Lithium ion dynamics in LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Li<sub>1.4</sub>Ca<sub>0.2</sub>Zr<sub>1.8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Dalton Trans.*, 2019, vol. 48, p. 9376.
- Петьков, В.И., Суханов, М.В., Шипилов, А.С., Куражковская, В.С., Боровикова, Е.Ю., Пинус, И.Ю., Ярославцев, А.Б. Синтез и свойства LiZr<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и LiZr<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3 x</sub>. *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. № 3. С. 285. [Pet'kov, V.I., Sukhanov, M.V., Shipilov, A.S., Kurazhkovskaya, V.S., Borovikova, E.Y., Pinus, I.Y., and Yaroslavtsev, A.B., Synthesis and properties of LiZr<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and LiZr<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3 x</sub>. *Inorg. Mater.*, 2014, vol. 50, no. 3, p. 263.]
- Суханов, М.В., Петьков, В.И., Фирсов, Д.В. Механизм спекания высокоплотной NZP-керамики. *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 6. С. 753. [Sukhanov, M.V., Pet'kov, V.I., and Firsov, D.V., Sintering mechanism for high-density NZP ceramics, *Inorg. Mater.*, 2011, vol. 47, no 6, p. 674.]
- Сигарев, С.Е. Суперионные проводники со смешанным каркасом [M<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>]<sub>3∞</sub>: кристаллическая структура и физические свойства. 1. Литийпроводящие фосфаты. *Кристаллография*. 1992. Т. 37. № 4. С. 4055.
- Stenina, I.A., Kislitsyn, M.N, Pinus, I.Yu., and Yaroslavtsev, A.B., Phase transition through intermediate formation? *Mendeleev Commun.*, 2004, vol. 14, no 5. p. 191.
- Щелканова, М.С., Шехтман, Г.Ш., Калашнова, А.В., Антонов, Б.Д. Об изменении электропроводности литий-ванадиевой бронзы. *Журн. прикладной химии.* 2017. Т. 90. № 11. С. 1458. [Shchelkanova, M.S., Shekhtman, G.Sh., Kalashnova, A.V., and Antonov, B.D., On electrical conductivity measurement for lithiumvanadium bronze, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 11, p. 1766.]
- Smirnov, N.B., Burmakin, E.I., and Shekhtman, G.Sh., Polyalkaline effect in solid electrolytes with γ-K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> structure, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2000, vol. 73, no. 8, p. 1405.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТИМАЗОЛА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ Au-C

© 2021 г. Ж. Лиу<sup>а</sup>, Л.-Т. Ма<sup>а</sup>, А.-С. Лин<sup>а</sup>, М. Лв<sup>а</sup>, Ф.-Д. Кон<sup>а, \*</sup>, Ж. Ван<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Медицинский Университет Жинин, Жичжао, 276826 КНР

\*e-mail: jykfd@126.com \*\*e-mail: wangjun@mail.jnmc.edu.cn Поступила в редакцию 22.04.2020 г. После доработки 14.07.2020 г. Принята к публикации 03.09.2020 г.

Наночастицы Au/XC-72 были приготовлены с помощью полиольного процесса при воздействии CBЧ-излучения и использованы в качестве активного материала для определения метимазола. Электрод, модифицированный наночастицами Au/XC-72, демонстрирует прекрасную электрокаталитическую активность в реакции электроокисления метимазола. На циклических вольтамперограммах метимазола имеется две пары хорошо выраженных квазиобратимых окислительно-восстановительных пика тока. Окисление метимазола на электроде, модифицированном наночастицами Au/XC-72, — это одноэлектронный процесс, контролируемый диффузией. Для определения метимазола использована амперометрия при заданном потенциале. Получена линейная зависимость анодного тока от концентрации метимазола в области концентраций 19.9–100.91 мкМ.

**Ключевые слова:** метимазол, нанокатализатор, вольтамперометрическое поведение **DOI:** 10.31857/S042485702104006X

#### введение

(1-метил-2-меркаптоимидазол), Метимазол известный также как табазол, – это одно из антитиреоидных средств на основе тиомочевины, применяемое при лечении гипертиреоза (синдрома, обусловленного повышением активности щитовидной железы). Сообщалось [1, 2], что метимазол может вызывать некоторые побочные эффекты, обусловленные его таутомерией (рис. 1), такие как раздражение кожи, повреждение лейкоцитов, ослабление вкуса и обоняния, аллергия и фарингит, сопровождающиеся лихорадкой, а в редких случаях – цирроз печени и нефрит. Поэтому очень важно разработать чувствительный метод определения содержания метимазола. Традиционный метод такого определения, согласно Chinese Pharmacopoeia, – это метод замещения с нейтрализацией [3], осаждение нитрата серебра. Однако, такое определение весьма сложно и времязатратно, подвержено помехам со стороны многочисленных веществ и представляет трудности при определении конечной точки. В настоящее время основными способами обнаружения метимазола являются: жидкостная хроматография высокого разрешения [4], высокоскоростной капиллярный электрофорез [5], спектрофотомерия [6] и хроматографический анализ [7, 8]. Однако у них много недостатков, таких как трудоемкость и большая продолжительность полного цикла анализа. Так что необходим высокоэффективный метод определения метимазола, отвечающий на запросы фармацевтики.

Недавно для определения метимазола был применен электрохимический метод. Его преимущества – простота, быстрота, дешевизна, легкость операций и высокая чувствительность [9–20]. Насколько нам известно, имеется очень мало публикаций относительно электроаналитического определения метимазола на обычных твердых электродах с чистой поверхностью, таких как платина [9], допированный фтором оксид олова [10] и стеклоуглерод [11]. Причина этого, по-видимому, в том, что непосредственному электроокислению сульфгидрильной группы (–SH) метимазола может препятствовать высокое анодное



Рис. 1. Таутомерные структуры метимазола.

перенапряжение и, как следствие, низкий вольтамперометрический ток. Для того, чтобы получить более чувствительный электрический сигнал, были затрачены большие усилия [12–20] в поисках новых материалов для модифицирования электродов, которые бы облегчили окисление метимазола и повысили чувствительность его определения.

Насколько нам известно, в литературе редко рассматривается электрохимическое поведение метимазола на наночастицах Au или содержащих их композитах. В настоящей работе приготовлены наночастицы Au на саже XC-72, которые были использованы в качестве активного материала для определения метимазола. Использованный нами электрохимический метод позволил получить и исследовать линейное соотношение между концентрацией метимазола и токовым откликом. Показано, что нанокатализатор Au/XC-72 позволяет получить хороший электрохимический отклик метимазола с высокой чувствительностью и разработать метод определения метимазола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Реактивы и оборудование

HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O была приобретена у компании Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd. (Шанхай, KHP). Порошок чистого метимазола был приобретен у компании Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. (Шанхай, KHP), сажа Vulcan XC-72 – у компании Carbot (Шанхай, KHP), а раствор нафиона (5.0 вес. %) – у компании Dupond (США). Все остальные реактивы в настоящей работе имели квалификацию "ч. д. а." и использовались без дополнительной очистки. Все растворы готовили на сверхчистой воде (MiliQ Milipore, 18.2 МОм см).

Все вольтамперометрические измерения выполнены на электрохимическом комплексе СНІ760Е (Шанхай, КНР). Все эксперименты проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. Рабочим был стеклоуглеродный электрод, с чистой поверхностью или модифицированный, с площадью поверхности 0.07065 см<sup>2</sup>; вспомогательный электрод — платиновая пластинка; насыщенный каломельный электрод (НКЭ) служил электродом сравнения.

Все эксперименты выполнены при комнатной температуре.

#### Приготовление нанокатализатора Аи/ХС-72

Катализатор из наночастиц Au/XC-72 был приготовлен с помощью полиольного процесса при воздействии CBЧ-излучения [18, 21]. Вкратце, 80 мг сажи Vulcan XC-72 диспергировали под действием ультразвука в 20 мл глицерина и 5 мл изопропанола в течение 1 ч. Затем в полученный раствор добавляли 10 мл глицерина и 2.5 мл изопропанола за 40 мин при интенсивном помешивании. После этого к смеси добавляли 2.1 мл 0.04853 М раствора HAuCl<sub>4</sub>/этиленгликоль, 10 мл глицерина и 2.5 мл изопропанола и перемешивали в течение 1 ч. Величину рН доводили до 12, прибавляя по каплям 0.5 М раствор NaOH/этиленгликоль. После перемешивания в течение 3 ч, при пробулькивании азота в течение 15 мин, смеси давали прореагировать в СВЧ-реакторе за 60 с при 135°С. После остывания раствора до комнатной температуры величину его рН устанавливали между 2 и 3 с помощью 0.5 М раствора HNO<sub>3</sub>, за чем следовало перемешивание в течение 12 ч. Смесь фильтровали, осадок промывали сверхчистой водой, затем сушили в вакуумной печи при 80°С в течение 6 ч. В итоге получали продукт, наночастицы Au/XC-72.

#### Приготовление стеклоуглеродного электрода, модифицированного Au/XC-72

Перед модифицированием стеклоуглеродный электрод с чистой поверхностью полировали пастой оксида алюминия (зерно 50 нм) до зеркального блеска, затем промывали абсолютным спиртом и сверхчистой водой в ультразвуковой ванне в течение 30 с и сушили. 2.0 мг наночастиц Au/XC-72 диспергировали в 100 мкл водно-спиртовой смеси (1 : 1 по объему) в ультразвуковой ванне для получения однородных "чернил". Каплю (5 мкл) "чернил" наносили на поверхность свежеприготовленного стеклоуглеродного электрода, после чего добавляли к ней 5 мкл раствора нафиона (0.5 вес. %) в этаноле для фиксации на поверхности стеклоуглерода.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Характеристики наночастиц Аи/ХС-72

На рис. 2 дана рентгеновская дифрактограмма наночастиц Au/XC-72 в интервале 20 от 15° до 90°. Широкие дифракционные пики при 25.01° и 43.17° относятся к саже Vulcan XC-72. Узкие дифракционные пики при 38.21°, 44.55°, 65.04°, 77.93° и 83.22° хорошо сочетаются с плоскостями {111}, {200}, {220}, {311} и {222} Au (JCPDS card No. 65-2870), указывая на существование единственной гранецентрированной (fcc) кубической кристаллографической структуры. Расстояние *d* равняется приблизительно 2.354 Å, а средний размер кристаллитов, вычисленный по дифракционному пику плоскости {111} с использованием уравнений Брэгга и Шеррера, — около 6.640 нм.

#### Вольтамперометрическое поведение метимазола

На рис. За показаны циклические вольтамперограммы метимазола на стеклоуглеродных элек-



**Рис. 2.** Рентгеновская дифрактограмма наночастиц Au/XC-72.

тродах, с чистой поверхностью и модифицированном наночастицами Au/XC-72, в фосфатном буферном растворе (pH 6.98) с KCl в качестве индифферентного электролита. Из рис. За видно, что в чистом фосфатном буферном растворе (кривая 3) и на электроде с чистой поверхностью (кривая 2) не наблюдается сколько-нибудь выраженных пиков тока. Однако на электроде, модифицированном наночастицами Au/XC-72, видны две пары хорошо выраженных окислительно-восстановительных пика тока метимазола (кривая 1). Анодные пики расположены при потенциалах 0.204 и 0.511 В, катодные – при 0.091 и 0.480 В. Значения  $\Delta E_{\rm p}$  для этих двух пар пиков равняются, соответственно. 113 и 31 мВ. отношение окислительного и восстановительного пиковых токов  $(I_{\rm pa}/I_{\rm pc})$  равно 1.13 (т.е., приблизительно, 1), и это указывает на то, что рассматриваемый процесс – квазиобратимый. Если сравнить стеклоуглеродный электрод, модифицированный наночастицами Au/XC-72, с электродом с чистой поверхностью, то видно, что вольтамперометрический отклик метимазола на модифицированном элек-

Таблица 1. Линейное соотношение между пиковыми токами и скоростью развертки потенциала и корнем квадратным из скорости развертки потенциала

I <sub>pa</sub> –v	$R^2$	Линейное уравнение
	0.9799	$I_{\rm pa} = 0.1305v + 1.9672$
$I_{\rm pa} - v^{1/2}$	$R^2$	Линейное уравнение
	0.9942	$I_{\rm pa} = 2.6297 v^{1/2} - 10.0304$
I <sub>pc</sub> -v	$R^2$	Линейное уравнение
	0.9603	$I_{\rm pc} = 0.1538v + 1.1604$
$I_{\rm pc} - v^{1/2}$	$R^2$	Линейное уравнение
	0.9790	$I_{\rm pc} = 3.1057 v^{1/2} - 13.0343$



**Рис.** 3. Циклические вольтамперограммы 100 мкМ метимазола, снятые при скорости развертки потенциала 50 мВ с<sup>-1</sup> в фосфатном буферном растворе на различных электродах (а); (б) первые три последовательно снятые вольтамперограммы метимазола.

троде гораздо сильнее, а резкий анодный пик при 0.204 указывает на то, что наночастицы Au – эффективный катализатор электроокисления метимазола. Из рис. Зб видно, что пиковый ток окисления слегка уменьшается после первого скана, а затем остается практически неизменным, что может быть связано с некоторым деактивированием электрода после первого цикла.

Для лучшего понимания механизма окисления метимазола на стеклоуглеродном электроде, модифицированном наночастицами Au/XC-72, мы снимали циклические вольтамперограммы 100 мкМ раствора метимазола при различной скорости развертки потенциала (рис. 4a). Кривые 1-5 соответствуют скоростям развертки потенциала, соответственно, 30, 50, 80, 100 и 200 мВ/с. Ясно, что токи процессов и окисления, и восстановления увеличиваются с ростом скорости развертки потенциала. При этом получены линейные зависимости между величинами тока ( $I_{pa}$  и  $I_{pc}$ ) и скорости развертки потенциала (v), а также корня квадратного из скорости развертки потенциала (v<sup>1/2</sup>) (рис. 4б и 4в); соответствующие данные приведены в табл. 1. Как следует из рисунка и таблицы, графики токов ( $I_{pa}$  и  $I_{pc}$ ) в зависимости от ско-



Рис. 4. (а) Циклические вольтамперограммы 100 мкМ метимазола, снятые при различной скорости развертки потенциала в фосфатном буферном растворе (рН 6.98); (б) график зависимости пиковых токов от скорости развертки потенциала; (в) график зависимости пиковых токов от корня квадратного из скорости развертки потенциала.

рости развертки потенциала (v), а также в зависимости от корня квадратного из скорости развертки потенциала ( $v^{1/2}$ ) показывают хорошую линейность. Пиковые токи пропорциональны скорости

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы 100 мкМ метимазола, снятые при значениях pH от 5.60 до 7.17 при скорости развертки потенциала 50 мB  $c^{-1}$  в фосфатном буферном растворе.

развертки потенциала или корню квадратному из скорости развертки потенциала. Коэффициент корреляции ( $R^2$ ) для зависимости  $I_{pa}$  от корня квадратного из скорости развертки потенциала ( $v^{1/2}$ ) достиг 0.9942, что указывает на то, что электродная реакция контролируется главным образом диффузией. Для того, чтобы получить информацию о числе перенесенных электронов (n) в процессе окисления метимазола, мы определяли величину n, используя следующее уравнение при комнатной температуре (25°C):

$$W_{1/2} = \frac{2.24}{\alpha nF} = \frac{62.5}{\alpha n}$$

Здесь  $W_{1/2}$ , полуширина пика тока окисления на циклической вольтамперограмме, равняется 95 мВ. Обычно принимают значение коэффициента переноса  $\alpha$  квазиобратимых реакций равным 0.5 [23]. Тогда получаем значение *n* (1.32  $\approx$  1). Таким образом, окисление метимазола на электроде, модифицированном Au/XC-72, — это процесс переноса одного электрона. Мы также исследовали влияние величины pH фосфатного буферного раствора (рис. 5). С ростом pH потенциал анодного пика тока сдвигается к отрицательным значениям, а катодного — к положительным, указывая на то, что в электродном процессе участвуют протоны.

В настоящее время появляется ограниченное число публикаций, относящихся к электрохимическому поведению метимазола на наночастицах Аи или их композитах. Идентифицирован механизм реакций, соответствующих пикам окислительно-восстановительного тока. На основе вышеприведенных данных и результатов аналогичных предшествующих исследований окисления метимазола на различных электродах [2, 11, 13, 15,



Рис. 6. Предлагаемый механизм окисления метимазола на наночастицах Аи.



**Рис. 7.** Амперометрический отклик метимазола на электроде, модифицированном Au/XC-72 (a); калибровочная кривая, построенная на основе амперограмм (б).

20—22, 24, 25] мы заключили, что эта реакция двухстадийная. Первая стадия, как показано на рис. 6, — это окисление сульфгидрильной группы в таутомерных структурах метимазола, молекула которого теряет один электрон и дает радикал с серой в центре, что соответствует окислительновосстановительным пикам тока на циклических вольтамперограммах при, приблизительно, 0.2 В. Вторая стадия — это реакция двух таких радикалов между собой с образованием дисульфидного мостика между двумя молекулами метимазола, что соответствует окислительно-восстановительным пикам при, приблизительно, 0.5 В.

#### Калибровочное уравнение для определения метимазола

Поскольку метод амперометрии при фиксированном потенциале проще и обычно чувствительнее циклической вольтамперометрии [15, 20], то для определения метимазола мы использовали именно амперометрический метод (снятие кривых i-t). Был выбран фиксированный потенциал 0.20 В (НКЭ). Записывали токовый отклик во времени после добавления через каждые 100 с 1 мл 1.0 М раствора метимазола к фосфатному буферному раствору, содержащему 10 мкМ метимазол. Как показано на рис. 7а, после каждого добавления метимазола наблюдается ясный токовый отклик, который указывает на то, что электрод, модифицированный Au/XC-72, быстро и с большой чувствительностью откликается на метимазол. Токовый отклик (рис. 7а) был отложен на графике против концентрации метимазола (рис. 7б). Видно, что между этим током и концентрацией метимазола существует линейная связь в области 19.9-100.91 мкМ, с уравнением линейной регрессии y = 0.1849x + 0.7979 ( $R^2 =$ = 0.9899). Наименьшая определяемая концентрация, основанная на отношении сигнал : шум (S/N = 3), равняется 6.12 мкМ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы Аи были приготовлены с помощью полиольного процесса при воздействии

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

СВЧ-излучения и использованы в качестве активного материала для определения метимазола. На циклических вольтамперограммах метимазола имеется две пары хорошо выраженных квазиокислительно-восстановительных обратимых пиков тока. Окисление метимазола на наночастицах Au – это одноэлектронный процесс, контролируемый диффузией. Получена линейная зависимость анодного тока от концентрации метимазола в области концентраций 19.9–100.91 мкМ, с уравнением линейной регрессии y = 0.1849x + 0.1849x+0.7979 ( $R^2 = 0.9899$ ). Электрод, модифицированный наночастицами Au. демонстрирует прекрасную электрокаталитическую активность в окислении метимазола.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Настоящее исследование получило финансовую поддержку от Фонда поддержки исследований преподавателей Медицинского Университета Жинин (№ JY2016KJ038Y), Национальной инновационной vчебной программы для студентов коллелжей (№ 201710443002), Фонда научно-исследовательских стартапов Медицинского Университета Жинин, Проекта провинции Шандун Научно-технологической программы высшего образования (№ J18KA093) и программы усовершенствования исследователей Фонда естественных наук Медицинского Университета Жинин (№ ЈҮР201730).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Karim-Nezhad, G., Khorablou, Z., and Dorraji, P.S., A promising electrochemical sensing platform based on copper nanoparticles-decorated polymer in carbon nanotube electrode for monitoring methimazole, *J. Iranian Chem. Soc.*, 2018, vol. 15, p. 905.
- Seyidahmet, S., Dömez, F., and Yardim, Y., Simple, rapid and sensitive electrochemical determination of antithyroid drug methimazole using a boron-doped diamond electrode, *J. Iranian Chem. Soc.*, 2019, vol. 16, p. 913.
- Chinese Pharmacopoeia Commission, Pharmacopoeia of the People's Republic of China (2015 edition, 2nd part), Beijing: Chinese Medical Science and Technology Press, 2015, p. 220.
- 4. Pan, M.F., Wang, J.P., and Fang, G.Z., Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymer and its application as SPE enrichment sorbent for determination of trace methimazole in pig samples using HPLC-UV, *J. Chromatogr. B*, 2010, vol. 878, p. 1531.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 57 № 4 2021

- Altria, K.D., Determination of drug-related impurities by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A*, 1996, vol. 735, p. 43.
- Da Silva, J.C., Suarez, W.T., and Franco, M.O.K., Flow injection spectrophotometric determination of methimazole in pharmaceuticals using a charge transfer complex Cu(I) a euro neocuproine, *J. Anal. Chem.*, 2018, vol. 73, p. 243.
- 7. Kuśmierek, K. and Bald, E., Determination of methimazole in urine by liquid chromatography, *Talanta*, 2007, vol. 71, p. 2121.
- 8. Amjadi, M., Hallaj, T., and Asadollahi, H., Facile synthesis of carbon quantum dot/silver nanocomposite and its application for colorimetric detection of methimazole, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 244, p. 425.
- 9. Aslanoglu, M. and Peker, N., Potentiometric and voltammetric determination of methimazole, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2003, vol. 33, p. 1143.
- Molero, L., Faundez, M., and Del Valle, M.A., Electrochemistry of methimazole on fluorine-doped tin oxide electrodes and its square-wave voltammetric determination in pharmaceutical formulations, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 88, p. 871.
- 11. Jalali, F. and Hatami, Z., Fast electrocatalytic determination of methimazole at an activated glassy carbon electrode, *Iranian J. Pharm. Reactions*, 2016, vol. 15, p. 735.
- 12. Wang, Y.Z., Electrochemical determination of methimazole based on the acetylene black/chitosan film electrode and its application to rat serum sample, *Bioelectrochemistry*, 2011, vol. 81, p. 86.
- Kutluay, A. and Alslanoglu, M., Multi-walled carbon nanotubes/electro-copolymerized cobalt nanoparticles-poly (pivalic acid) composite film coated glassy carbon electrode for the determination of methimazole, *Sens. Actuat. B: Chem.*, 2012, vols. 171–172, p. 1216.
- Norouzi, P., Gupta, V.K., and Larijani, B., A new methimazole sensor based on nanocomposite of CdS NPs-RGO/IL-carbon paste electrode using differential FFT continuous linear sweep voltammetry, *Talanta*, 2014, vol. 127, p. 94.
- Dorraji, P.S. and Jalali, F., Sensitive amperometric determination of methimazole based on the electrocatalytic effect of rutin/multi-walled carbon nanotube film, *Bioelectrochemistry*, 2015, vol. 101, p. 66.
- Nisanci, F.B. and Yilmaz, B., Electrochemically grown bismuth(III) oxide nanoparticles on gold as sensor for quantification of methimazole, *Rev. Roumaine Chimie*, 2018, vol. 63, p. 941.
- Nezhadali, A., Mehri, L., and Shadmehri, R., Determination of methimazole based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite sensor, *Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl.*, 2018, vol. 85, p. 225.
- Chen, S., Liu, J., and Shi, M.J., Preparation of Au@Ir/C as sensor for methimazole detection, *Interaction J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol. 13, p. 8551.

- Hu, M., Chen, Z.P., and Chen, Y., Quantification of methimazole in plasma and tablet samples by surface enhanced Raman spectroscopy in combination with multiplicative effects model, *Chin. J. Analyt. Chem.*, 2015, vol. 43, p. 759.
- Saleh, T.A., Al-Shalalfeh, M.M., and Ai-Saadi, A.A., Silver nanoparticles for detection of methimazole by surface-enhanced Raman spectroscopy, *Mater. Res. Bull.*, 2017, vol. 91, p. 173.
- Xu, Z.Q., Ling, A.X., and Liu, J., Hierarchically structured Ir@Pt/C composite as an efficient catalyst for glucose electro-oxidation, *Catalysis Commun.*, 2015, vol. 69, p. 114.
- 22. Alaqad, K.M., Abulkibash, A.M., and Al Hamouz, O.C.S., Silver nanoparticles decorated graphene modified car-

bon paste electrode for molecular methimazole determination, *Chem. Data Collect.*, 2017, vols. 11–12, p. 168.

- 23. Laviron, E., Adsorption, autoinhibition and auto catalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 52, p. 355.
- 24. Xi, X., Ming, L., and Liu, J., Electrochemical determination of thiamazole at a multi-wall carbon nanotube modified glassy carbon electrode, *J. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 40, p. 1449.
- 25. Shahrokhian, S. and Ghalkhania, M., Voltammetric determination of methimazole using a carbon paste electrode modified with a Schiff base complex of cobalt electroanalysis, *Electroanalysis*, 2008, vol. 20, p. 1061.