

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

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

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

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

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

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

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

ЭХЭ

**2022**

**ТОМ 22 № 1**

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
Национальный исследовательский университет «МЭИ»  
Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 22      № 1      2022**

Основан в 2001 г.  
Выходит 4 раза в год

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

***Electrochemical Energetics***  
**Volume 22      No. 1      2022**

Founded in 2001  
4 issues per year

**Главный редактор**

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

**Заместитель главного редактора**

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

**Ответственный секретарь**

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

**Редакционная коллегия:**

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфкович* (Россия)

д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)

д-р хим. наук *А. В. Иванищев* (Россия)

д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)

д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)

д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)

д-р хим. наук, чл.-корр. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

**Editor-in-Chief**

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

**Deputy Editors-in-Chief**

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

**Executive Secretary**

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

**Editorial Board:**

Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volkovich* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterman* (Russia)

Dr., Associate Professor *Ambesh Dixit* (India)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovolskii* (Russia)

Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Aleksandr V. Ivanishchev* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)

Corresponding member of RAS, Dr. Sci. (Chem.)

*Andrey B. Yaroslavtsev* (Russia)

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

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

<http://energetica.sgu.ru>

E-mail: [info@energetica.sgu.ru](mailto:info@energetica.sgu.ru), [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru)

**Address for Correspondence:**

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

ISSN 1608-4039

© Саратовский университет, 2022  
© Национальный исследовательский  
университет «МЭИ», 2022  
© Национальная ассоциация производителей  
источников тока «РУСБАТ», 2022

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

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

## СОДЕРЖАНИЕ

*Родионов В. В., Ничволодин А. Г.,  
Казаринов И. А.*  
Электролиты для перезаряжаемых  
химических источников тока  
с магниевым анодом

*Григорьева В. А., Бурашникова М. М.*  
Изучение электрохимических свойств  
углеродных волокнистых материалов  
для отрицательного электрода

*Макарова А. Д., Гоффман В. Г.,  
Гороховский А. В., Третьяченко Е. В.,  
Максимова Л. А., Горшков Н. В.,  
Викулова М. А., Байняшев А. М.*

3	Нелинейные эффекты в ячейке с твёрдым электролитом на основе протонированного полититаната калия	35
21	Правила для авторов	43
	Содержание журнала за 2021 г.	51
	Авторский указатель тома 21, 2021 г.	55

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

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

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

CONTENTS

<i>Rodionov V. V., Nichvolodin A. G., Kazarinov I. A.</i> Electrolytes for rechargeable chemical current sources with magnesium anode	<b>3</b>	<i>Makarova A. D., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Maksimova L. A., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M.</i> Nonlinear effects in a cell with a solid electrolyte based on protonated potassium polytitanate	<b>35</b>
<i>Grigor'yeva V. A., Burashnikova M. M.</i> Study of the electrochemical properties of carbon fibrous materials for a negative electrode of a hybrid supercondenser with acid electrolyt	<b>21</b>	Guidelines for authors	<b>43</b>
		Table of contents 2021	<b>53</b>
		Authors of the volume 21, 2021	<b>56</b>

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

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

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

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 1. С. 3–20  
*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 3–20  
<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-3-20>

Обзорная статья  
 УДК 541.136

## ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С МАГНИЕВЫМ АНОДОМ

В. В. Родионов<sup>1</sup>, А. Г. Ничволодин<sup>1</sup>, И. А. Казаринов<sup>2✉</sup>

<sup>1</sup>АО «Электроисточник»

Россия, 410000, г. Саратов ул. Рабочая, д. 205

<sup>2</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
 Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

**Родионов Вячеслав Викторович**, viarodionov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7139-0710>

**Ничволодин Алексей Геннадьевич**, nichvolodin@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0002-4780-4108>

**Казаринов Иван Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии,  
 kazarinovia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

**Аннотация.** В статье даётся перечень известных на данный момент времени электролитов для создания перезаряжаемых химических источников тока с магниевым анодом. Среди них приводятся электролиты, содержащие и не содержащие хлориды, а также боро- и алюмоцентричные электролиты в качестве жидких электролитов. Даются примеры загущенных, полимерных и твёрдых электролитов. Приводятся сводные таблицы по свойствам растворителей и жидких растворов электролитов. Показано, что наибольшей устойчивостью, циклируемостью и электропроводностью, а также наименьшей коррозионной активностью обладают электролиты: а) на основе клзоборанов,  $Mg(CB_{11}H_{12})_2$  с  $\sigma^{25} = 3.0$  мСм/см и б) гексафторизопропилалюмината магния,  $Mg\{[(CF_3)_2CHO]_4Al\}_2$  с  $\sigma^{25} = 6.5$  мСм/см. Последний электролит менее токсичен и экологически безопаснее, более прост в изготовлении и более дешёв.

Коротко обсуждаются типы анодов и способы их приготовления, как для жидких, так и для загущенных электролитов.

**Ключевые слова:** магниевые химические источники тока, аноды, катоды, жидкие, загущенные, полимерные и твердые электролиты, коррозия материалов

**Для цитирования:** Родионов В. В., Ничволодин А. Г., Казаринов И. А. Электролиты для перезаряжаемых химических источников тока с магниевым анодом // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 1. С. 3–20. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-3-20>

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

Review

### Electrolytes for rechargeable chemical current sources with magnesium anode

V. V. Rodionov<sup>1</sup>, A. G. Nichvolodin<sup>1</sup>, I. A. Kazarinov<sup>2✉</sup>

<sup>1</sup>JSC “Electroistochnik”

205 Rabochaya St., Saratov 410000, Russia

<sup>2</sup>Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

**Vyacheslav V. Rodionov**, viarodionov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7139-0710>

**Alexey G. Nichvolodin**, nichvolodin@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0002-4780-4108>

**Ivan A. Kazarinov**, kazarinovia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

**Abstract.** The article provides a list of currently known electrolytes for creating rechargeable chemical current sources with a magnesium anode. Among them are electrolytes containing and not containing chlorides, as well as boron- and aluminum-centric electrolytes as liquid electrolytes. Examples of thickened, polymeric and solid electrolytes are given. Summary tables on the properties of solvents and liquid solutions of electrolytes are given. It has been shown that the greatest stability, cyclability and electrical conductivity, as well as the least corrosive activity, have electrolytes: a) closoboranes,  $Mg(CB_{11}H_{12})_2$  with  $\sigma^{25} = 3.0$  mS/cm and b) magnesium hexafluoropropylaluminum,  $Mg\{[(CF_3)_2CHO]_4Al\}_2$  with  $\sigma^{25} = 6.5$  mS/cm. The latter electrolyte is less toxic and environmentally friendly, easier to manufacture and cheaper.

The types of anodes and methods of their preparation are briefly discussed, both for liquid and thickened electrolytes.

**Keywords:** magnesium chemical current sources, anodes, cathodes, liquid, thickened, polymeric and solid electrolytes, corrosion of materials

**For citation:** Rodionov V. V., Nichvolodin A. G., Kazarinov I. A. Electrolytes for rechargeable chemical current sources with magnesium anode. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 3–20 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-3-20>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие в конце XX столетия радиоэлектроники, электротехники, компьютерной техники, приборостроения потребовало создания нового поколения химических источников тока (ХИТ), обладающих более высокими ёмкостными и мощностными характеристиками. Настоящим триумфом в развитии электрохимической энергетики в этот период явилось создание ХИТ с литиевыми анодами, а в итоге и литий-ионных аккумуляторов.

Основные преимущества лития как электродного материала: самый лёгкий металл ( $d = 0.534$  г/см<sup>3</sup>), имеет самый высокий редокс-потенциал ( $E^0 = -3.024$  В отн. НВЭ); высокая циклируемость. В табл. 1 представлены электрохимические характеристики ХИТ основных электрохимических си-

стем в сравнении с некоторыми типами литий-ионных аккумуляторов [1].

Среди основных недостатков литиевых ХИТ отметим следующие:

- 1) литий очень активный и химически агрессивный металл, требующий осторожного с ним обращения;
- 2) литий относится к довольно рассеянным элементам, а поэтому он является достаточно дорогим металлом;
- 3) литий образует токсичные соединения;
- 4) литий образует дендриты при перезаряде, что может спровоцировать короткое замыкание, нередко приводящее к воспламенению и даже взрыву.

Попытки заменить литий на другие материалы с использованием других активных металлов, таких как Na, Ca, Al, оказались не очень простыми.

**Таблица 1 / Table 1**

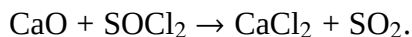
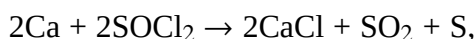
Электрохимические характеристики выпускаемых промышленностью химических источников тока [2]

Electrochemical characteristics of commercially available chemical current sources [2]

Аккумулятор	Год изобретения	$U_{\text{раб}}$ , В	Уд. плотность энергии		Количество циклов
			Вт·ч/кг	Вт·ч/л	
СКА	1859	2.1	40	100	500–1000
НКА	1899	1.2	60	150	2000
NiMH	1967/1989	1.2	120	300	< 2000
Li/Li <sub>x</sub> FePO <sub>4</sub>	1996	3.2	120	300	> 5000
Li/Li <sub>x</sub> TiO <sub>2</sub>	1990	2.4	100	250	> 20000

Натрий-серные разогреваемые аккумуляторы, использованные Американским Космическим Агентством, которым пророчили большие перспективы, на поверку оказались ненадежными: при вибрации и ударе керамическая диафрагма часто лопалась, вследствие чего любое взрывобезопасное исполнение становится невозможным.

Для кальциевых ХИТ до настоящего времени нет подходящих электролитов и (или) растворителей, так как кальций, ввиду его высокой активности, взаимодействует с большинством апротонных растворителей [2]. В качестве примера приведём реакцию кальция с тионилхлоридом:



Кальций также восстанавливает перхлораты с образованием хлорида и пассивной плёнки из оксида кальция.

Алюминий очень привлекателен с точки зрения его использования в первичных и вторичных источниках тока. Работы по созданию источников тока с алюминиевым анодом велись в ряде научно-исследовательских центров (они проводились и в АО «Электроисточник»). Однако результаты по созданию Al-ХИТ пока что неутешительны ввиду ряда недостатков: большинство солей алюминия обладает высокой вязкостью и летучестью. Заряд таких аккумуляторов сопровождается значительным перенапряжением. И, как следствие, Al-ХИТ показывают малые напряжение и токи.

Работы, связанные с изучением свойств магниевых анодов проводились еще в 70-х, 80-х годах XX века. Первым достижением было открытие электролитов на основе солей Гриньяра ( $\text{RMgCl}$ ,  $\text{RMgBr}$ ), пригодных для гальванического осаждения магния [3, 4], что явилось поводом для подбора электролитов, пригодных для создания Mg-ХИТ.

Магний – легкий металл ( $d = 1.74 \text{ г/см}^3$ ), он обладает довольно высоким отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом ( $E = -2.37 \text{ В отн. НВЭ}$ ), его удельная объемная

емкость значительно выше емкости лития ( $3832 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$  против  $2062 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$ ). Магний – один из самых распространенных элементов, он дешевле лития в 24 раза и абсолютно нетоксичен, экологически безопасен и безопасен в обращении [4]. Кроме того, как показала практика, гальванические осадки магния являются ровными и гладкими, что существенно упрощает его использование в Mg-ХИТ.

Вместе с перечисленными достоинствами следует указать и на недостатки этого металла. Во-первых, магний – очень активный металл и поэтому сборку элементов и аккумуляторов необходимо проводить в сухой инертной атмосфере (аргон) с содержанием влаги и кислорода менее  $0.1 \text{ ppm}$ . Во-вторых, лишь немногие органические растворители могут быть использованы для создания ХИТ: тетрагидрофуран (ТГФ/ТМФ), диметилэтиленгликоль (ДМЭ/ДМЕ), диметилдиэтиленгликоль (диглим, G2), диметилтриэтиленгликоль (триглим, G3) или диметилтетраэтиленгликоль (тетраглим, G4). Все перечисленные растворители обладают низкими значениями диэлектрической постоянной и поэтому большинство простых солей магния (например,  $\text{MgCl}_2$ ) находятся в малодиссоциированной форме. Ввиду этого необходим подбор и синтез солей магния со сложным, чаще всего комплексным, анионом. Приведем перечень свойств растворителей и ряд синтезированных и испытанных солей на их основе (табл. 2, 3).

В табл. 2 даны основные физические свойства растворителей: молярная масса ( $M$ ), температура кипения ( $T_{\text{кип}}$ ) и плавления ( $T_{\text{пл}}$ ), плотность ( $\rho^{25}$ ), относительная диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon^{25}$ ), динамическая вязкость ( $\eta^{25}$ ) в  $\text{Н}\cdot\text{с/м}^2$ , удельная электропроводность ( $\sigma^{25}$ ) в  $\text{См/м}$  и показатель преломления ( $n_D^{25}$ ).

В табл. 3 приводится температурная зависимость  $\rho$ ,  $\eta$  и  $\epsilon$ .

В дополнение к табличным данным следует отметить и другие физико-химические свойства и характеристики перечисленных растворителей.

Таблица 2 / Table 2

Физико-химические свойства некоторых растворителей [5]

Physico-chemical properties of some solvents [5]

Растворитель	Формула	M, г	T <sub>пл</sub> , К	T <sub>кип</sub> , °С	$\rho^{25}$ , г/см <sup>3</sup>	$\epsilon^{25}$	$\eta^{25} \cdot 10^3$ , Н·с/м <sup>2</sup>	$\sigma^{25}$ , См/м	$n_D^{25}$
Диэтиловый эфир	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	74.12	156.85	307.63	0.70760	4.22	0.237	1 · 10 <sup>-11</sup>	1.35272
1.2-диметоксиэтан, глим	(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	90.12	215.15	357.65	0.8612	7.07	0.408	< 1 · 10 <sup>-7</sup>	1.3781
Диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим)	(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	134.18	209.15	436.15 (с разлож)	0.9398	7.2	1.011	5 · 10 <sup>-7</sup>	1.407320
Диметиловый эфир триэтиленгликоля (триглим)	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	178.23	–	495.15	0.9811	–	2.16	–	–
Диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (тетраглим)	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	206.28	–	392.15	1.0071	–	3.67	–	–
Тетрагидрофуран	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>  ____O____	72.11	164.65	339.11	0.8619	7.4	0.4583	4 · 10 <sup>-9</sup>	1.4036

Тетрагидрофуран (ТГФ, THF) представляет собой бесцветную жидкость с запахом эфира. Растворим в воде и органических растворителях. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 337 К и содержащую 6% воды. Склонен к образованию перекисей. ТГФ способствует образованию металлорганических соединений.

Токсическое действие ТГФ: наркотик, раздражающий слизистые оболочки и вызывающий поражение печени и почек, всасывается через кожу. Хроническое действие приводит к нарушению иммунных свойств организма (ПДК = 100 мг/м<sup>3</sup>).

Диэтиловый эфир (ДЭЭ, DEE) представляет собой бесцветную жидкость с эфирным запахом, очень летуч, его пары тяжелее воздуха и могут образовать гремучую смесь. При хранении эфира в нём могут образоваться перекиси (пероксиды). ДЭЭ плохо растворим в воде (до 6% при 20°C). ДЭЭ хорошо растворяет различные органические вещества, в нём набухают многие пластмассы.

Токсическое действие ДЭЭ: наркотик, раздражающий дыхательные пути, вдыхание паров может привести к потере сознания. Хроническое действие – потеря аппетита, тошнота, изредка рвота, запоры, апатия, бледность кожи. ПДК = 300 мг/м<sup>3</sup>.

Глимы (G1, G2, G3, G4) обладают эфирным запахом, но менее летучи, чем простые эфиры. Диметиловый эфир этиленгликоля (G1) обладает малотоксическими свойствами.

Все перечисленные растворители относятся к простым эфирам. При конструировании контейнеров для перезаряжаемых химических источников тока с магниевым анодом (аккумуляторов) следует учитывать, что лишь немногие пластмассы индифферентны к простым эфирам, это: а) полихлортрифторэтилен, б) фторопласт. Хорошей устойчивостью к данным растворителям обладают полиэтилен и полипропилен.

Следует также уделять особое внимание подготовке и хранению растворителей. ТГФ и другие эфиры обязательно следует



**Таблица 3 / Table 3**

 Температурная зависимость плотности ( $\rho$ ), вязкости ( $\eta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) некоторых растворителей [6]

 Temperature dependence of density ( $\rho$ ), viscosity ( $\eta$ ) and permittivity ( $\epsilon$ ) of some solvents [6]

Диэтиловый эфир, DEE									
$T, K$	233	243	253	263	273	293	298	303	
$\rho, \text{г/см}^2$	0.7797	0.7690	0.7582	0.7473	0.7363	0.7135	0.7077	0.7018	
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	0.461	0.410	0.362	0.323	0.284	0.233	0.222	0.213	
$\epsilon$	5.910	5.600	2.325	5.066	4.803	4.366	–	4.152	
Глим, Glyme (G1)									
$T, K$	248		273		298		323		348
$\rho, \text{г/см}^2$	0.9144		0.88825		0.8614		0.83336		0.8052
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	0.7959		0.5547		0.4084		0.347		0.2446
$\epsilon = -2.83 + 2950 \cdot T^{-1}$									
Диглим, Diglyme (G2), $\rho = 0.98810 \cdot 10^{-4}(T - 251.28)$									
$T, K$	223	233	253	263	273	293	313	318	
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	8.9	5.5	2.63	1.97	1.55	1.06	0.853	0.803	
Триглим, Triglyme (G3), $\rho = 0.9853 - 9.5 \cdot 10^{-4}(T - 293.73)$									
$T, K$	248	258	268	273	293	298	308	318	
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	8.18	5.59	4.05	3.51	2.41	2.16	1.773	1.489	
Тетраглим, Tetraglyme (G4), $\rho = 1.0114 - 9.1 \cdot 10^{-4}(T - 293.73)$									
$T, K$	248	258	268	273	283	293	298	308	318
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	19.12	11.68	7.81	6.55	5.57	4.18	3.67	2.90	2.35
Тетрагидрофуран (Tetrahydrofuran, THF)									
$T, K$	213	233	253	273	283	298			
$\rho, \text{г/см}^2$	0.966	0.945	0.924	0.904	0.894	0.880			
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	1.55	1.075	0.791	0.608	0.542	0.461			
$\epsilon$	10.98	9.91	9.00	8.23	7.88	7.39			

проверить на наличие перекисей, следы перекисей удаляют кипячением 0.5%-ной суспензии  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  в ТГФ в течение 30 мин, после чего растворитель перегоняют. Затем ТГФ сушат над гранулами КОН, кипятят с обратным холодильником и перегоняют над  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  или  $\text{CaH}_2$ .

Глимы способны сольватировать электроны.

Эфиры следует хранить в атмосфере азота или перегонять над металлическим натрием прямо в электрохимическую ячейку. Безопасная концентрация паров ТГФ – не более 0.02% об.

Удаление кислорода из растворителей осуществляется путём продувки сухим азо-

том (или аргоном) непосредственно в перчаточном боксе.

### 1. ЖИДКИЕ ГАЛОГЕНИД-СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Первоначально в качестве электролитов были исследованы простые соли магния [4]:  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$  и ряд других. Однако в результате проведенных исследований оказалось, что большинство солей либо нерастворимо в растворителях, таких как ТГФ, ДМЭ, толуол, либо анионы ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  и т. д.) взаимодействуют с Mg-анодом, пассивируя его поверхность. Кроме того, существенным недостатком гало-

ген-содержащих анионов является их не индифферентность по отношению к токоотводам.

В результате начались исследования по подбору, синтезу и изучению свойств электролитов различной природы. Настоящий исследовательский бум пришёлся на 2012–2018 гг., когда был найден ряд катодно-активных веществ, способствующих многократному циклированию магния (фаза Шевреля  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ , слоистая и кубическая модификации  $\text{TiS}_2$  и ряд других катодно-активных материалов).

Для того чтобы избежать пассивации анода были предложены различные бор- и алюминий-содержащие комплексные электролиты. Алюминий, содержащий комплекс системы  $\text{MgR}_2\text{-AlCl}_3$  (где R – радикал бутила или этила), обозначаемый как DCC (thedichlorocomplex), впервые апробированный в 2000 г., показал хорошую циклируемость с фазой Шевреля (более 5000 циклов) с НРЦ = 1.2 В,  $U_{\text{раб}} = 1.0$  В [1, 6]. Основными недостатками этого электролита были довольно низкая проводимость комплексной соли, сложность сборки и трудность подбора катодного токоотвода: все исследованные материалы (алюминий, никель, сталь 12X18H10T, платина, серебро) корродируют в данном электролите при циклировании. Единственными приемлемыми токоотводами были стеклоуглерод и стеклографит.

### 1.1. Галогенидсодержащие комплексные электролиты

Наиболее простым, распространенным и экологически безопасным является электролит, составленный из хлоридов магния и алюминия в ТГФ:  $2\text{MgCl}_2 + \text{AlCl}_3$ , обозначенный символом МАСС.

По данным авторов [1, 7], этот электролит обладает довольно высокой стабильностью с электрохимическим «окном»  $U = 3.2$  В и удельной проводимостью  $\sigma = 2.0$  мСм/см.

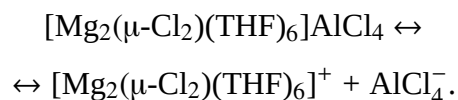
По результатам исследования других авторов [4], данный электролит имеет сле-

дующие достоинства и недостатки: электролит дешев, обладает высокой электрохимической стабильностью (до 3.4 В относительно Mg-электрода сравнения), легкой мобильностью по отношению к анодному растворению и катодному восстановлению магния. И, наконец, еще одно преимущество данного электролита заключается в совместимости электролита по отношению к активным катодам (таким как сера).

К существенным недостаткам данного электролита следует отнести, прежде всего:

- высокую чувствительность по отношению к кислороду и влаге;
- невысокую растворимость в ТГФ (до 0.04 моль/л при комнатной температуре);
- и, как следствие, электролит показывает невысокие значения удельной электропроводности (0.26 мСм/см) и плотности тока (4.2 мА/см<sup>2</sup>).

В среде тетрагидрофурана магний находится в равновесии между недиссоциированной и диссоциированной формами согласно уравнению:



Для сборки ячейки пуговичной конструкции в перчаточном боксе отдельно взвешивают 0.400 г  $\text{AlCl}_3$  и растворяют в 50 мл ТГФ; затем готовят навеску  $\text{MgCl}_2$  массой 0.570 г и растворяют в 50 мл ТГФ, перемешивают содержимое двух растворов ( $\text{MgCl}_2$  остается в виде суспензии). Затем в круглодонную колбу ёмкостью 200 мл по каплям при перемешивании вводят раствор  $\text{AlCl}_3$  в суспензию  $\text{MgCl}_2 + \text{ТГФ}$  и механически перемешивают смесь в течение 6 ч при комнатной температуре (+22°C). Затем осадок отфильтровывают. А раствор подвергают вакуумной сушке до формирования белого осадка, который затем частично направляют на анализ и электрохимические исследования.

Для приготовления рабочего электролита осадок  $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3$  растворяют в свежеприготовленном ТГФ (из расчета 0.015 г на

1 мл) до концентрации 20 ммоль/л. Электролит МАСС склонен образовывать пере-сыщенные растворы, что, в свою очередь, может приводить к кристаллизации солей на электродах и, как следствие, к уменьшению электрохимических характеристик.

Электролит испытывался с двумя типами катодно-активных веществ: элементарной серой и фазой Шевреля  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Показано, что электролит совместим с обоими типами катодно-активных веществ.  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  смешивается с тонкоизмельченным угольным порошком и поливинилиденфторидом (PVDF), растворенным в N-метил-2-пирролидоне. Соотношение компонентов 80 : 10 : 10 масс.%. Катодную массу наносят на токоотвод (графитовая бумага, стеклографит) и подвергают вакуумной сушке до воскообразного состояния.

Авторы [1, 4, 7] отмечают высокую коррозионную активность МАСС по отношению к катодным токоотводам: были испытаны Ni, Al, Cu, 12X18H10T, Pt и Au в качестве токоотводов – коррозии подверглись все перечисленные металлы.

В работе [4] сообщается об использовании так называемых Гриньяровских электролитов, систем типа  $\text{MgCl}_2\text{--AlEtCl}_2$  (электролит DCC) и  $\text{MgCl}_2\text{--AlPh}_3$  (электролит APC), где Et– $\text{C}_2\text{H}_5$ , а Ph– $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Растворимость в ТГФ и электропроводность этих электролитов значительно выше: 0.67 М и 6.99 мСм/см для  $\text{MgCl}_2\text{--AlEtCl}_2$ , 0.43 М и 2.96 мСм/см для  $\text{MgCl}_2\text{--AlPh}_3$  соответственно. Однако, как показали эксперименты, сера несовместима с данными электролитами, а именно: в процессе циклирования она растворяется в электролите, в результате чего происходит саморазряд, сопровождающийся спадом тока и окрашиванием сепаратора в жёлтый цвет.

Следуя принципу дальнейшего снижения содержания галогенидов в растворе электролита, авторы [8] приводят новый состав электролита  $\text{Al(OPh)}_3\text{--PhMgCl}$  в соотношении 1:4. Данный электролит показал высокую стабильность к окислению (до 5 В отн. Mg-электрода сравне-

ния). В процессе циклирования токоотвод из нержавеющей стали показал слабую коррозию (питтинг) в 0.5 М растворе ТГФ. Однако вместе с очевидными достоинствами данного электролита следует отметить образование слабо диссоциированных ассоциатов  $\text{Mg}_2(\text{OPh})_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Mg}_4(\text{OPh})_6\text{Cl}_2$ . Электропроводность электролита составила 1.2 мСм/см.

В статье [9] авторы, исследуя различные типы фенилзамещенных хлоридов ( $\text{AlPh}_{4-x}\text{Cl}_x$ ), утверждают, что только  $\text{AlCl}_4^-$ -содержащие электролиты обладают максимальной устойчивостью.

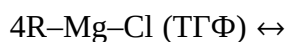
### 1.2. Жидкие электролиты малосодержащие и не содержащие галогенидов

Электролиты, не содержащие галогенидов, обладают высокой окислительной устойчивостью и индифферентны по отношению к аноду. Их высокая стабильность связана с объёмными свойствами комплексного аниона, где в качестве центрального координационного центра выступает бор или алюминий, а магний, в отличие от галогенидсодержащих электролитов, имеет «голую» структуру, т. е. представляет собой ион, окруженный сольватной оболочкой растворителя (ТГФ, ДМЭ, G2, G3 или G4).

Из жидких электролитов малосодержащих или не содержащих галогенидов выделяют электролиты на основе кластеров бора и фторсодержащие соединения бора или алюминия.

#### 1.2.1. Жидкие электролиты на основе кластеров бора

В статье [10] приводится новый тип электролитов на основе клзоборанов, стойких как по отношению к окислителям, так и по отношению к восстановителям. Авторы статьи со ссылкой на другие источники [11–15] описывают схему синтеза электролита и приводят данные по циклированию системы Mg/электролит/ $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Клзобораны синтезировали на основе 1-(1.7-карборанил)магний-хлорида по следующей схеме:



где R – 1-(1,7-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>); Et<sub>2</sub>O – диэтиловый эфир.

Электролит на основе клзоборана показал устойчивость до 3.2 В (отн. Mg-ЭС), причём токоотвод из нержавеющей стали был устойчив к коррозии.

Электрохимические характеристики данного электролита были апробированы в паре с фазой Шевреля в качестве катода и Mg-анода. Тридцатикратное циклирование током 6 мА/г (0.05 с) показало устойчивое обратимое осаждение магния с удельной ёмкостью приблизительно 90 мА·ч/г с выходом по току, равным 90%.

Авторы следующей статьи [16] изучили другую систему на основе клзоборанов, не содержащую хлориды. Система была составлена из сложного бор-содержащего соединения магния [Mg<sub>2</sub>(G4)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·(CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub> или сокращенно ММС, где H<sub>2</sub>O – молекула воды, её содержание ≤ 50 ppm (≤ 0.005 масс.%), CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup> – анион клзоборана, G4 – тетрагим. ММС не растворим в ТГФ, но растворим в ДМЭ, G2, G3 и G4. При комнатной температуре растворимость ММС в G4 составляет 0.55–0.75 М с удельной проводимостью 1.8 мСм/см, при этом выход по ёмкости в G4 максимален из перечисленных растворителей и составляет 94.4%. Перенапряжение при заряде соответствует 0.25 В. При циклировании коррозия катодного токоотвода из нержавеющей стали не отмечена; ячейка Mg/ММС/G4/α-MnO<sub>2</sub> имела зарядное напряжение 3.5 В, разрядное напряжение снижалось с 1.9 до приблизительно 1.0 В при плотности тока 0.2 мА/см<sup>2</sup>.

Таким образом, рассматривая источники тока с магниевым анодом на основе электролитов, содержащих клзобораны, следует отметить, что системы устойчивы к аноду и катоду при перезаряде, хотя есть и определенные недостатки. Недостатки касаются в основном сложности синтеза, исполь-

зования дорогих материалов (в частности, соединений серебра при синтезе). В связи с этим стоит рассмотреть альтернативные жидкие электролиты при конструировании Mg-ХИТ.

### 1.2.2. Жидкие электролиты, содержащие комплексные фторидные ионы

Наиболее простые с синтетической точки зрения и в то же время отличающиеся пониженной коррозией по отношению к анодному и катодному токоотводам являются электролиты, содержащие комплексные фторидные ионы. В качестве элемента комплексообразователя выступают бор и алюминий. Ряд авторов публикуют наиболее приемлемые с химической, электрохимической и коммерческой точек зрения электролиты, которые могут быть использованы в ХИТ с магниевым анодом. Дадим краткую характеристику данных электролитов.

В статье [17] приводится не содержащий хлоридов электролит на основе трис-(2,Н-гексафторизопропил)борат (ТНФРВ) магния. В нем анион имеет строение с {F–B[OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>}<sup>-</sup> или ТНФРВ<sup>-</sup>, а катионом служит ион [Mg(ДМЭ)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>, где ДМЭ есть диметоксиэтан, а n лежит в пределах от 3 до 6.

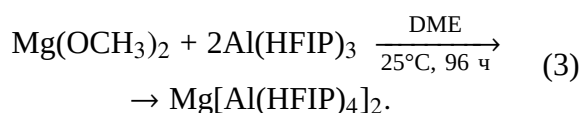
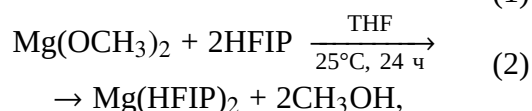
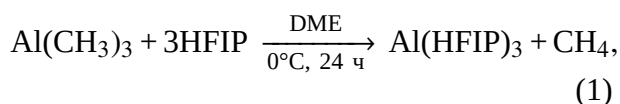
Синтезируется электролит Mg{F–B[OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>}<sub>2</sub> взаимодействием 0.05 М раствора MgF<sub>2</sub> с 0.5 М ТНФРВ в отношении 1 : 20.

Электролит, обозначенный как «бор-центричный» (ВСМ) имел U<sub>разл</sub> ≤ 3.8 В отн. Mg-ЭС, при этом U<sub>раб</sub> ≤ 3.5 В, выход по ёмкости 99.8%, показал хорошую совместимость с серой и (или) селеном в качестве катодно-активного вещества, удельная электропроводность электролита составила 1.1 мСм/см.

Аналогично ВСМ-электролиту авторами [18] был изобретен «алюминий-центричный» электролит (АСМ). То есть электролит представляет собой систему с ионно-координационной связью состава Mg(HFIP)<sub>2</sub> : Al(HFIP)<sub>3</sub>с моль-

ным соотношением 1:2, где HFIP – гексафтороизопропилат  $[(CF_3)_2-CHCO^-]$ -ион. Удельная проводимость данного электролита в ДМЭ концентрацией 0.25 М составила 6.5 мСм/см при 25°C. Циклирование скоростью 10 мВ/с в интервале  $-0.5$ – $+1.5$  В в течение 500 циклов не привело к изменению электрохимических характеристик. Выход по ёмкости составил 58% после первого заряда-разряда, но затем эта величина установилась на значении 99.3%. Осадки магния гладкие, ровные и без дендритов. Электролит циклировался (800 циклов) по схеме Mg/АСМ/GC(стеклоуглерод). Авторы отметили, что при испытании других катодных токоотводов: нержавеющая сталь, алюминий и медь, последняя была устойчива в этом электролите, а алюминий окисляется в процессе циклирования, при этом состав электролита меняется [отщепляется  $\beta$ -протон  $CF_3-CO(H^+)-(CF_3)^-$ ].

Авторы [19], ссылаясь на статьи, опубликованные ранее, приводят схему синтеза электролита:



Вероятно, метильную группу можно заменить на этильную, тогда токсичность процесса можно свести к минимуму.

Испытаны катоды на основе фазы Шевреля ( $Mo_6S_8$ ) и  $\alpha$ - $MnO_2$ , стабилизированной ионом  $K^+$ . Оба катодно-активных материала показали относительное снижение ёмкости после 80 циклов. Электролит АСМ показал высокую устойчивость по отношению к аноду (5 В отн. Mg-ЭС).

Существуют другие типы электролитов на основе фторзамещённых борцентрированных соединений, такие как  $Mg(TGF)_6^{+2}[PhB(C_6F_5)_3]_2^-$ , которые показывают хорошую циклируемость, но имеют,

однако, пониженную устойчивость к восстановлению (относительно Mg-анода) [19–21]. Кроме того, в работе [1] обсуждаются электролиты устойчивые как к окислению, так и к восстановлению при потенциалах до 3.8 В отн. Mg-ЭС, на основе гексаметилдисилазидов:  $[Mg_2(\mu-Cl)_3 \cdot 6THF] \cdot (HMDSAAlCl_3)$ , где HMDS имеет следующую структурную формулу  $\{(CH_3)_3Si\}_2N^-$ , однако из-за наличия хлоридов окислительная стабильность электролита снижена, но, несмотря на это, исследователи отдают предпочтение данному электролиту.

### 1.3. Выводы по применению жидких электролитов

В соответствии с проведенным анализом существующих электролитов при выборе электролита, пригодного для создания магниевого ХИТ, следует руководствоваться следующими принципами:

- химическая и электрохимическая стойкость по отношению к электродам (аноду и катоду) при циклировании;
- устойчивость токоотводов по отношению к электролиту и катодно-активному веществу;
- величина «электрохимического окна», т. е. величина потенциала разложения электролита отн. Mg/Mg<sup>2+</sup> электрода сравнения;
- удельная электропроводность электролита;
- сложность синтеза и распространённость продукта синтеза;
- токсичность продуктов в процессах их синтеза, транспортировки, эксплуатации и сборки аккумулятора, а также экологическая безопасность;
- приблизительный расход веществ при сборке аккумулятора из расчета г/кВт·ч;
- удельная стоимость веществ для сборки одной единицы, малой партии (10–20 шт.) и большой партии (100–200 шт.) изделий (аккумуляторов).

В табл. 4 приводятся характеристики наиболее эффективных жидких электролитов, потенциальных для использования

в промышленных магниевых аккумуляторах. Видно, что имеется 9 типов электролитов с высокой степенью устойчивости, довольно высокой проводимостью и совместимостью к катодно-активному веществу (сера выбрана как кандидат на катодно-активное вещество).

Хлорсодержащие электролиты наиболее просты, дешёвы и сравнительно экологически безопасны (№ 5, 1, 3 и 6). Однако следует отметить их высокую агрессивность по отношению к катодному токоотводу. Только немногие материалы способны противостоять коррозии: хастеллой С, стилит и углерод (графит). Можно также подобрать углепластик с односторонним гальваническим покрытием, например М12Хим.Н6 (или М24Пос12 опл). Возможно также использование титановых сплавов с нитридным, карбидным или силицидным покрытием, хотя нужны испытания таких токоотводов.

Что касается «бор-центричных» электролитов (ВСМ), то их использование будет ограниченным, поскольку часть хлоридов в электролите войдёт в катионную форму  $[Mg_2(\mu-Cl_3)(THF)_6]^+$ , что вызовет питтинговую коррозию токоотвода, изготовлен-

ного из никеля или стали 12Х18Н10Т, а следовательно, отравит электролит и продукты коррозии неизбежно высадятся на аноде.

Однако при использовании токоотводов, стойких к хлору и хлоридам, электролиты данной серии могут быть использованы.

Электролит на основе карборанов (№ 7) является наиболее устойчивым и некоррозионноактивным по отношению как к катодным токоотводам (включая алюминий), так и к аноду, но его основными недостатками являются:

- а) сложность синтеза (с использованием солей драгметаллов в качестве промежуточных продуктов);
- б) карбораны и их прекурсоры являются крайне токсичными соединениями, требующими очень осторожного с ними обращения, они являются также экологически опасными веществами (1-й класс опасности).

Электролиты под № 8 и № 9 являются значительно менее опасными, чем карбораны. Их токсичность имеет место при синтезе, поэтому необходимо специально оборудованное помещение для синтеза фторорганических соединений. Фторалкоксиалюминаты магния (№ 8) являются менее токсич-

Таблица 4 / Table 4

Характеристики наиболее эффективных жидких электролитов, потенциальных для использования в промышленных магниевых аккумуляторах

Characteristics of the most effective liquid electrolytes, ready for Mg-secondary batteries industrial fabrication

№ п/п	Электролит	Устойчивость (относительно Mg-ЭС)	Проводимость, мСм/см	Сложность синтеза в баллах (1–10)	Токсичность в баллах (1–10)		Экологическая опасность в баллах (1–10)
					продукта	синтеза	
1	$2PhMgCl + AlCl_3 \rightarrow APC$	3.2	1.8	1	3	5	2
2	$3HMDsMgCl + AlCl_3 \rightarrow GEN1$	3.2	6.0	6	2	4	3
3	$2PhMgCl + BPh_3 \rightarrow GEN2$	2.7	Нет данных	3	3	3	5
4	$3PhMgCl + B(C_6F_5)_3 \rightarrow GEN3$	3.7	Нет данных	5	4	7	9
5	$2MgCl_2 + AlCl_3 \rightarrow МАСС$	3.2	2.0	1	1	2	1
6	$4PhMgCl + Al(OPh)_3$	> 4.01	1.2	4	3	3	4
7	$Mg(CB_{11}H_{12})_2$	> 4.0	3.0	10	10	10	10
8	$Mg[(HFIP)_4Al]_2$	> 5.0	6.5	2	6	10	7
9	$MgF_2 + 20[(CF_3)_2CHO]_3B$	> 4.0	1.1	3	8	10	8

ными, обладают большей устойчивостью и менее дороги.

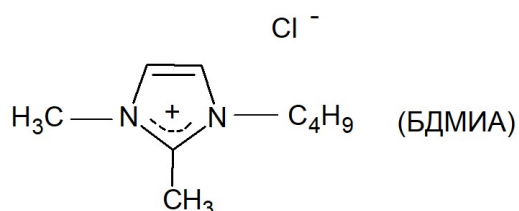
Резюмируя вышесказанное, следует выбрать фторалкоксиалюминатный электролит № 8, т. е.  $Mg[(HFIP)_4Al]_2$  в ДМЭ.

#### 1.4. Применение ионных жидкостей в магниевых химических источниках тока

Ионные жидкости (ИЖ) – это легкоплавкие органические соли, которые используют как добавку в электролит, например в литиевый, магниевый или алюминиевый электролиты. ИЖ обеспечивают лучшую растворимость, повышают удельную электропроводность, снижают вязкость, расширяют диапазон рабочих температур ХИТ. В целом ИЖ используют как фоновую добавку.

В [4, 22] описаны наиболее часто используемые виды ИЖ и характер их действия. В [23] описывается целый ряд ИЖ, это в основном четвертично-аммониевые, пиридиниевые и имидазолиевые соли, представляющие собой жидкости при комнатной температуре. В качестве аниона применяют алкоксиалюминаты.

Синтез ИЖ протекает в несколько этапов, исходными веществами являются литий-алюминий-гидрид ( $Li[AlH_4]$ ), гексафторпропанол  $[(CF_3)_2CHOH]$  и галогенид органического основания (ГОО). По результатам исследования авторов [23], лучшими ГОО является галогенид (хлорид) 1-бутил-2,3-диметилимидазолил (БДМИА):



Характеристики БДМИА  $[Al(HFIP)_4]$ , где  $HFIP \equiv OC(H)(CF_3)_2$  таковы:

$T_{пл} = 0^\circ C$ ,  $T_{крист} = -35^\circ C$ ,  $T_{разл} \geq 150^\circ C$ . Вязкость при  $25^\circ C$  составила  $\mu^{25} = 52.1$  сП, удельная электропроводность  $\sigma^{25} = 2.53$  мСм/см. Плотность составляет  $\rho = 1.532$  г/см<sup>3</sup>. Величина диэлектрической

постоянной, рассчитанной двумя методами, составляет 16.8 и 19.0.

Исследования БДМИА<sup>+</sup>HFIP<sup>-</sup> показали следующее: ИЖ данного типа относится к биологически жёстким соединениям, но безопасна по отношению к биоценозу.

В [2] приводится ряд систем, содержащих в своем составе ионные жидкости, однако точной дозировки ИЖ в составе электролита не приводится. Исключением является работа [23], где при исследовании системы, состоящей из 1.0 М раствора  $EtMgBr$  в ТГФ и ИЖ [(N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил) аммония, бис(трифторметансульфонил)имида (DEMETFSI)], найден оптимальный состав 3:1 ( $EtMgBr$ :ИЖ) с максимумом электропроводности 7.44 мСм/см.

## 2. ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ, ПОЛИМЕРНЫЕ И ТВЁРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Попытка увеличить удельные характеристики разрабатываемого ХИТ за счёт уменьшения объёма и массы электролита, а также отказ от использования сепараторов заставляет исследователей искать пути замены традиционных жидких электролитов на твёрдые, полимерные и загущённые (гелеобразные) электролиты.

В обзорной работе [24] даётся подробный анализ систем, потенциальных для использования в качестве полимерных и загущённых электролитов, которые могут найти применение для конструирования и создания перезаряжаемых Mg-ХИТ. В качестве полимерных материалов предлагаются: полиэтиленоксид (ПЭО), полиметилметакрилат (ПММА), полиакрилонитрил (ПАН), всевозможные сополимеры или смеси полимеров, прошедшие ультразвуковую сшивку.

В качестве электролитов рассматриваются:  $Mg(ClO_4)_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $Mg(CF_3SO_3)_2$  (магния трифлат),  $Mg[(CF_3SO_2)_2N]_2$  (магния трифлиimid) с добавкой (или без добавки) ионных жидкостей и пластификаторов. В качестве пластификаторов используются различные растворители, например пропиленкарбонат (ПК), диэтилкарбонат (ДЭК) и дру-

гие. Ключевыми моментами при приготовлении и эксплуатации таких пленок полиэлектролитов являются:

- устойчивость по отношению к катоду и аноду;
- удельная электропроводность;
- число переноса ионов  $Mg^{2+}$ ;
- температурный интервал работы источника;
- циклируемость.

В большинстве случаев соли, содержащие ионы  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  и даже  $CF_3SO_3^-$ , показали малую циклируемость из-за пассивации анода. При выборе материала катода исследователи столкнулись с теми же трудностями, как и при выборе катода с жидкими электролитами.

Автор статьи [24], ссылаясь на ряд публикаций японских исследователей [25, 26], приводит состав гель-полимерного электролита, состоящего из ПЭО-ПММА сополимерной матрицы, содержащей ИЖ: 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметилсульфонил)имид (EMITFSI) и растворенной в ней соли магния-бис(трифторметилсульфонил)имид  $[Mg(NTf_2)_2]$  или  $Mg^{2+}\{[CF_3SO_2]_2N\}_2$ . Система, состав которой соответствовал 50 масс.% EMITFSI и 20 мол.%  $Mg(NTf_2)_2$ , показала самую высокую проводимость  $\sigma^{20} = 1.1 \times 10^{-4}$  См/см.

Далее те же авторы ссылаются на другую японскую статью [27], где публикуется состав электролита, состоящего из ИЖ [(N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония, бис(трифторметансульфонил)имид (DEMETFSI)], добавляемой в этилмагнийбромид (EtMgBr), растворенной в ТГФ (в объемном отношении 1:3 соответственно) с удельной электропроводностью  $\sigma^{25} = 7.44 \cdot 10^{-3}$  См/см при 25°C. Уточняется, что с использованием вышеприведенного электролита обеспечивается устойчивое циклирование ионов  $Mg^{2+}$ .

Другие исследователи независимо друг от друга [28, 29] открыли новый магний-ионпроводящий загущенный электролит, имеющий в своём составе соль магния (три-

флат,  $Mg(Tf)_2$ ), растворенную в ИЖ: 1-этил-3-метилимидазолий трифторметансульфонат (EMITf), заключенную (загущенную) в полимерную матрицу, состоящую из сополимера поли(винилиденфторида) и гексафторпропилена (PVdF-HFP) способом полива. Образованная таким образом твердая полимерная пленка имела ионную проводимость  $\sigma \approx 10^{-3}$  См/см при комнатной температуре с довольно широким «электрохимическим окном» – приблизительно 4 В. Пленка показала отличную электрохимическую характеристику в интервале температур от -30 до +110°C. Однако числа переноса по  $Mg^{2+}$  составили всего 0.26.

Авторы публикаций [30, 31] предложили полимерный электролит, полученный способом полива раствора, при котором сначала растворяют совместно полимерную матрицу из полиэтиленоксида и трифторметансульфоната магния в ацетонитриле при комнатной температуре в течение 20 часов при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки: соотношение группы ЭО к  $Mg^{2+} \approx 25$ . Далее в смесь добавляют ИЖ: (1-этил-3-метилимидазолий трифторметансульфоната (EMITf); смесь выливают в чашку Петри, удаляют растворитель при 50°C в вакууме и, таким образом, получают пленку толщиной 200–300 нм с числом переноса по ионам  $Mg^{2+}$ ,  $t_{Mg}^{2+} \approx 0.45$ . Ионная проводимость пленки, содержащей ~50 масс.% ИЖ, равна  $\sigma \approx 5.6 \cdot 10^{-4}$  См/см при 25°C.

Данных по применению твердых электролитов (ТЭЛ) с проводимостью по ионам  $Mg^{2+}$  в настоящий момент времени немного. В [1] сообщается, что твердофазные электролиты в основном существуют для разогревных источников тока. Однако имеется одна статья, касающаяся  $Mg^{2+}$ -ТЭЛ, работающего при комнатной температуре.

Авторы статьи [32] публикуют новый подход к поиску магний-ионпроводящих электролитов, где довольно высокая проводимость по ионам  $Mg^{2+}$  (порядка 0.1–0.25 мСм/см) достигается в системах, представляющих собой сотоподоб-

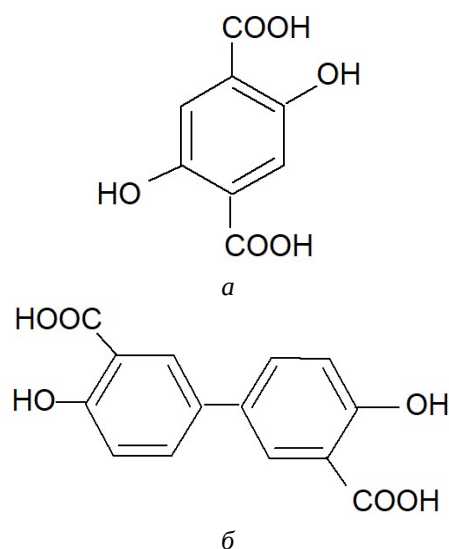


ную структуру включения, функционирующую по типу «гость–хозяин». Здесь в качестве «гостя» выступают соли магния с анионом, имеющим высокий электрофильный характер: *n*-трифторметанфенолят магния (CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>Mg (ТФФМ), бис-(трифторометансульфонил)имид магния, Mg(TFSI)<sub>2</sub>{Mg[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]} и, что самое главное, смесь этих веществ в мольном соотношении 1 : 1.

В качестве «хозяина» выступают соподобные структуры – магниевые соли:

- а) 2.5-диокси-бензол-1.4-дикарбоновой кислоты Mg<sub>2</sub>(dobdc),
- б) 4.4'-диоксибифенил-3.3'-дикарбоновой кислоты Mg<sub>2</sub>(dobpdc),

структурные формулы которых представлены ниже:



ТЭЛ готовились по следующей технологии: «гости» [ТФФМ и Mg(TFSI)<sub>2</sub>] растворялись в триглиме из расчета 0.21 моль Mg<sub>2</sub>(OPhCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 0.46 моль Mg(TFSI)<sub>2</sub> на 1 моль Mg<sub>2</sub>(dobpdc) при 80°C, после чего в полученном растворе вымачивали вещество «хозяина» в течение 1 недели при этой же температуре. Полученный состав промывался в триглиме для удаления избытка раствора электролита. Полученный материал подвергался фильтрованию с образованием микрокристаллического порошка.

Диаметр пор Mg<sub>2</sub>(dobpdc) составляет 21Å, объём элементарной ячейки – 7279 (Å)<sup>3</sup>. Измеренная при помощи импедансной спектроскопии удельная электропроводность порошка Mg<sub>2</sub>(dobpdc) составила 0,1 мСм/см. Авторы [32] подчёркивают, что количество включенного электролита не влияет на величину проводимости, но при прессовании таблетки ТЭЛ с последующей пропиткой триглимом проводимость увеличивается на 10–15%. На практике содержание электролита в теле «хозяина» составляет 45–55 масс.%. Авторы пришли к выводу, что приготовленный таким образом твёрдый электролит является, по существу, гелеобразным загущенным электролитом, включенным в пористую индифферентную структуру.

### 3. КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Авторами обзорной статьи [21] даётся анализ поведения токоотводов и нетоководующих конструкций ячейки или аккумулятора по отношению к природе электролита. Согласно полученным данным все Mg<sup>2+</sup>-электролиты следует разделить на три типа:

- 1) электролиты, содержащие галогениды в анионной и катионной форме (типа МАСС);
- 2) электролиты, содержащие галогениды (хлориды) только в катионной форме (типа PhMgCl–Al(OPh)<sub>3</sub> или [Mg<sub>2</sub>(μ-Cl<sub>3</sub>,ТГФ)]+[AlPh(OPh)<sub>3</sub>]);
- 3) электролиты с «несольватированным» ионом магния.

Первый тип электролита агрессивен по отношению как к катодному и анодному токоотводам, так и, возможно, к материалам ячейки (корпусу, крепёжным конструкциям и т. д.). Как правило, только небольшой перечень материалов токоотводов можно использовать при эксплуатации ХИТ с галогенсодержащими ионами. Это сплавы типов хастеллой С и стиллит [33], графит, стеклоуглерод и ряд углепластичных материалов. В конструкции ячейки должны быть исклю-

ченны все коррозионно-активные металлические узлы, включая сталь 12Х18Н10Т.

Второй тип электролита содержит галогениды в катионной части молекулы (например,  $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl}_3)(\text{TГФ})_6]^+$ ). Коррозионная активность данных электролитов носит медленный и скрытый характер. Например, при перезарядках на катодном токоотводе может возникнуть точечная (питтинговая) коррозия, которая при эксплуатации ячейки (аккумулятора) может привести к появлению инородных ионов в электролите, загрязняя его, и, кроме того, это может привести к контактному высаживанию металлов на поверхности анода.

Оба приведенных вида коррозии являются неприемлемыми при конструировании ячейки (аккумулятора), хотя возможно, что ряд металлов, таких как титан, имеющий нитридное, карбидное или силицидное покрытие, может быть использован при проектировании источников тока второго типа (содержащих галогенид в катионной части молекулы).

Электролиты, в которых магний находится в так называемом «несольватированном» виде, например, на основе карборанов или алкоксисоединений  $[\text{Mg}(\text{TГФ})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Mg}(\text{ДМЭ})_n]^{2+}$  и т. д., индифферентны по отношению к электродам, токоотводам и материалам ячейки. При эксплуатации ячеек с данными типами электролитов токоотвод может быть выполнен как из нержавеющей стали, так и из алюминия, то же касается и гелеобразных и твердых электролитов.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ, ПОЛИМЕРНЫХ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Из проделанного анализа публикаций видно, что среди вышеназванного перечня типов электролитов только загущенные

(гелеобразные и полимерные) электролиты могут найти промышленное применение, поскольку твердые электролиты имеют низкие числа переноса магниевых ионов ( $t_{\text{Mg}}^{2+} \leq 0.26$ ). Что касается загущенных электролитов, то исследования по ним продолжаются, и пока трудно отдать предпочтение какой-либо системе. Хотя, по предварительным данным, можно упомянуть работу японских авторов [34], где найден электролит, состоящий из ионной жидкости [(N,N-диэтил-N-метил, N-(2-метоксиэтил) аммония, бис(трифторметансульфонил)имида (DEMETFSI) с EtMgCl (ТГФ) в отношении 1 : 3 с  $\sigma^{25} = 7.44 \cdot 10^{-3}$  См/см.

Однако данная система может работать только в составе с катодом неорганической природы.

Другая система, предлагаемая авторами [35], тоже располагает обещающими положительными результатами, работающая по типу «гость-хозяин», где в качестве «гостя» выступает соль магния: *n*-трифторметанфенолет  $[(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{Mg}]$  и/или бис-(трифторметансульфонил)имид  $\{\text{Mg}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]\}$ .

В качестве «хозяина» выступают соподобные структуры: магниевые соли одной из выбранных кислот:

- 2,5-диокси-бензол-1,4 дикарбоновой кислоты  $[\text{Mg}_2(\text{dobdc})]$ ;
- 4,4'-диокси-бифенил-3,3'-дикарбоновой кислоты  $[\text{Mg}_2(\text{dobpdc})]$ . В качестве электролита использовался триглим (G3). После вакуумной сушки формировался, по существу твердый электролит с  $\sigma^{25} = 0.1$  мСм/см.

Итак, обнадеживающих данных по применению гелеобразных, полимерных и твердых электролитов для создания перезаряжаемых ХИТ с магниевым анодом пока не существует, хотя работы в этом направлении ведутся.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bucur C. B. Challenges of a Rechargeable Magnesium Battery : A Guide to the Viability of this

Post Lithium-Ion Battery. Springer, Switzerland, 2018. 67 p. <https://www.doi.org/10.1007/978-3-319-65067-8>

2. Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Quest for non-aqueous multivalent secondary batteries : Magnesium and beyond // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 11683–11720. <https://www.doi.org/10.1021/cr500049y>
3. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М. : Машиностроение, 1979. 296 с.
4. Liu T., Shao Y., Li G., Gu M., Hu J., Xu S., Nie Z., Chen X., Wang C., Liu J. A facile approach using  $MgCl_2$  to formulate high performance  $Mg^{2+}$  electrolytes for rechargeable Mg batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 3430–3438. <https://www.doi.org/10.1039/C3TA14825D>
5. Gregory T. G., Hoffman R. J., Winterton R. C. Nonaqueous electrochemistry of magnesium. Applications to energy storage // *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137, № 3. P. 775–780. <https://www.doi.org/10.1149/1.2086553>
6. Wan L. F., Perdue B. R., Apblett C. A., Prendergast D. Mg desolvation and intercalation mechanism at the  $Mo_6S_8$  Chevrel phase surface // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 5932–5940. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01907>
7. Doe R. E., Han R., Hwang J., Gmitter A., Shterenberg I., Yoo H., Pour N., Aurbach D. Novel electrolyte solutions comprising fully inorganic salts with high anodic stability for rechargeable magnesium batteries // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 50. P. 243–245. <https://www.doi.org/10.1039/C3CC47866C>
8. Nelson E. G., Brody S. I., Kampf J. W., Bartlett B. M. A magnesium tetraphenylaluminate battery electrolyte exhibits a wide electrochemical potential window and reduces stainless steel corrosion // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 18194–18198. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA04625K>
9. Pour N., Gofer Y., Major D. T., Aurbach D. Structural analysis of electrolyte solutions for rechargeable Mg batteries by spectroscopic means and DFT calculations // *Journal of the American Chemical Society.* 2011. Vol. 133. P. 6270–6278. <https://www.doi.org/10.1021/ja1098512>
10. Carter T. J., Mohtadi R., Arthur T. S., Mizuno F., Zhang R., Shirai S., Kampf J. W. Boron clusters as highly stable magnesium – battery electrolytes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. P. 3173–3177. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201310317>
11. Morris J. H., Gysling H. J., Reed D. Electrochemistry of boron compounds // *Chem. Rev.* 1985. Vol. 85. P. 51–76.
12. Boéré R. T., Kacprzak S., Kessler M., Knapp C., Reibau R., Riedel S., Roemmele T. L., Rühle M., Scherer H., Weber S. Oxidation of closo- $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  to the Radical Anion  $[B_{12}Cl_{12}]^{\cdot -}$  and to Neutral  $B_{12}Cl_{12}$  // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 549–552. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201004755>
13. Zakharkin L. I. Some recent advances in the chemistry of dicarba-closo-dodecaboranes // *Pure and Applied Chemistry.* 1972. Vol. 29. P. 513–526.
14. Clegg W., Brown D. A., Bryan S. J., Wade K. Preparation and crystal structure of the dicarboranyl magnesium bis(dioxane) adduct  $Mg(2-Me-1,2-C_2B_{10}H_{10} \cdot 2C_4H_8O_2)$  // *J. Organomet. Chem.* 1987. Vol. 325. P. 39–46.
15. Beall H. B. Boron clusters as highly stable magnesium-battery electrolytes // *Boron Hydride Chemistry* / ed. E. L. Muetterties. New York : Academic Press, 1975. P. 316–317.
16. Tutusaus O., Mohtadi R., Arthur T. S., Mizuno F., Nelson E. G., Sevryugina Y. V. An efficient halogen-free electrolyte for use in rechargeable magnesium batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54. P. 7900–7904. <https://www.doi.org/10.1002/anie.20142202>
17. Zhang Zh., Cui Z., Qiao L., Guan J., Xu H., Wang X., Hu P., Du H., Li S., Zhou X., Dong S., Liu Z., Cui G., Chen L. Novel design concepts of efficient Mg-ion electrolytes toward high-performance magnesium-selenium and magnesium-sulfur batteries // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 11. P. 1–10. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201602055>
18. Herb J. T., Nist-Lund C. A., Arnold C. B. A fluorinated alkoxyaluminate electrolyte for magnesium-ion batteries // *American Chemical Society. Energy Letters.* 2016. Vol. 1, № 6. P. 1227–1232. <https://www.doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00356>
19. Saha P., Datta M. K., Velikokhatnyi O. I., Manivannan A., Alman D., Kumta P. N. Rechargeable magnesium battery : Current status and key challenges for the future // *Progress in Materials Science.* 2014. Vol. 66. P. 1–86. <https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.04.001>
20. Bucur C. B., Gregory T., Oliver A. G., Muldoon J. Confession of a magnesium battery // *J. Phys. Chem. Letter.* 2015. Vol. 6. P. 3578–3591. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01219>
21. Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Fervent hype behind magnesium batteries : An open call to synthetic chemists – electrolytes and cathodes needed // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 6. P. 12064–12084. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201700673>
22. Bulut S., Klose P., Huang M.-M., Weingartner H., Dyson P. J., Laurenczy G., Friedrich C., Menz J., Kummerer K., Krossing I. Synthesis of room-temperature ionic liquids with the weakly coordinating  $[Al(OR^F)_4]$  anion  $[R^F=C(H)(CF_3)_2]$  and the determination of their principal physical properties // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16. P. 13139–13154. <https://www.doi.org/10.1002/chem.201000982>
23. Yoshimoto N., Matsumoto M., Egashia M., Morita M. Mixed electrolyte consisting of ethylmagnesiumbromide with ionic liquid for rechargeable magnesium electrode // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 2096–2098. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.073>

24. Pandey G. P., Hashmi S. A. Experimental investigations of an ionic-liquid-based, magnesium ion conducting, polymer gel electrolyte // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 187. P. 627–634. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.112>
25. Yoshimoto N., Tomonaga Y., Ishikawa M., Morita M. Ionic conductance of polymeric electrolytes consisting of magnesium salts dissolved in cross-linked polymer matrix with linear polyether // *Electrochim. Acta*. 2001. Vol. 46. P. 1195–1200. [https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00705-2](https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00705-2)
26. Yoshimoto N., Yakushiji S., Ishikawa M., Morita M. Ionic conductance behaviour of polymeric electrolytes containing magnesium salts and their application to rechargeable batteries // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 152. P. 259–266. [https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00308-9](https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00308-9)
27. Morita M., Shirai T., Yoshimoto N., Ishikawa M. Ionic conductance behaviour of polymeric gel electrolyte containing ionic liquid mixed with magnesium salt // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 139. P. 351–355. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.028>
28. Ramesh S., Lu S.-C. Structural, morphological, thermal, and conductivity studies of magnesium ion conducting P(VdF-HFP) – based solid polymer electrolytes with good prospects // *J. Appl. Polym. Sci*. 2010. Vol. 117. P. 2050–2058. <https://www.doi.org/10.1002/app.32051>
29. Kumar Y., Hashmi S. A., Pandey G. P. Ionic liquid mediated magnesium ion conduction in poly(ethylene oxide) based polymer electrolyte // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 3864–3873. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.035>
30. Pandey G. P., Kumar Y., Hashmi S. A. Ionic liquid incorporated PEO based polymer electrolyte for electrical double layer capacitors : A comparative study with lithium and magnesium systems // *Solid State Ionics*. 2011. Vol. 190. P. 93–98. <https://www.doi.org/10.1016/J.SSI.2011.03.018>
31. Aubrey M. L., Ameloot R., Wiers B. M., Long J. R. Metal-organic frameworks as solid magnesium electrolytes // *Energy Environ. Sci*. 2014. Vol. 7. P. 667–671. <https://www.doi.org/10.1039/C3EE43143F>
32. McDonald T. M., Lee W. R., Mason J. A., Wires B. M., Hong C. S., Long J. R. Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkaline appended metal-organic framework mmen-Mg<sub>2</sub>(dobpdc) // *J. Am. Chem. Soc*. 2012. Vol. 134. P. 7056–7065. <https://www.doi.org/10.1021/ja300034j>
33. Никольский Б. Н., Григоров О. Н., Позин М. Е. Справочник химика : в 6 т. Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1966. Т. 5. 976 с.
34. Deng H. X., Grunder S., Cordova K. E., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gándara F., Whalley A. C., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O’Keeffe M., Terasaki O., Stoddart J. F., Yaghi O. M. Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks // *Science*. 2012. Vol. 336. P. 1018–1023. <https://www.doi.org/10.1126/science.1220131>
35. Tao Z. L., Xu L. N., Gou X. L., Chen J., Yuan H. T. TiS<sub>2</sub> Nanotube as the cathode materials of Mg-ion batteries // *Chem. Commun*. 2004. Vol. 18. P. 2080–2081. <https://www.doi.org/10.1039/b403855j>

## REFERENCES

1. Bucur C. B. *Challenges of a Rechargeable Magnesium Battery. A Guide to the Viability of this Post Lithium-Ion Battery*. Springer, 2018. 67 p. <https://www.doi.org/10.1007/978-3-319-65067-8>
2. Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Quest for non-aqueous multivalent secondary batteries : Magnesium and beyond. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 11683–11720. <https://www.doi.org/10.1021/cr500049y>
3. Mel’nikov P. S. *Handbook of Electroplating in Mechanical Engineering*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1979. 296 p. (in Russian).
4. Liu T., Shao Y., Li G., Gu M., Hu J., Xu S., Nie Z., Chen X., Wang C., Liu J. A facile approach using MgCl<sub>2</sub> to formulate high performance Mg<sup>2+</sup> electrolytes for rechargeable Mg batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 3430–3438. <https://www.doi.org/10.1039/C3TA14825D>
5. Gregory T. G., Hoffman R. J., Winterton R. C. Nonaqueous electrochemistry of magnesium. Applications to energy storage. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 3, pp. 775–780. <https://www.doi.org/10.1149/1.2086553>
6. Wan L. F., Perdue B. R., Aplett C. A., Prendergast D. Mg desolvation and intercalation mechanism at the Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>Chevreil phase surface. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 5932–5940. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01907>
7. Doe R. E., Han R., Hwang J., Gmitter A., Shterenberg I., Yoo H., Pour N., Aurbach D. Novel electrolyte solutions comprising fully inorganic salts with high anodic stability for rechargeable magnesium batteries. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 50, pp. 243–245. <https://www.doi.org/10.1039/C3CC47866C>
8. Nelson E. G., Brody S. I., Kampf J. W., Bartlett B. M. A magnesium tetraphenylaluminate battery electrolyte exhibits a wide electrochemical potential window and reduces stainless steel corrosion. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 18194–18198. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA04625K>
9. Pour N., Gofer Y., Major D. T., Aurbach D. Structural analysis of electrolyte solutions for

- rechargeable Mg batteries by spectroscopic means and DFT calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, pp. 6270–6278. <https://www.doi.org/10.1021/ja1098512>
10. Carter T. J., Mohtadi R., Arthur T. S., Mizuno F., Zhang R., Shirai S., Kampf J. W. Boron clusters as highly stable magnesium – battery electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, pp. 3173–3177. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201310317>
11. Morris J. H., Gysling H. J., Reed D. Electrochemistry of boron compounds. *Chem. Rev.*, 1985, vol. 85, pp. 51–76.
12. Boeré R. T., Kacprzak S., Kessler M., Knapp C., Reibau R., Riedel S., Roemmele T. L., Rühle M., Scherer H., Weber S. Oxidation of closo- $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  to the Radical Anion  $[B_{12}Cl_{12}]^{\cdot -}$  and to Neutral  $B_{12}Cl_{12}$ . *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, vol. 50, pp. 549–552. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201004755>
13. Zakharkin L. I. Some recent advances in the chemistry of dicarbon-closo-dodecarboranes. *Pure and Applied Chemistry*, 1972, vol. 29, pp. 513–526.
14. Clegg W., Brown D. A., Bryan S. J., Wade K. Preparation and crystal structure of the dicarbonylmagnesiumbis(dioxane) adduct  $Mg(2-Me-1,2-C_2B_{10}H_{10} \cdot 2C_4H_8O_2)$ . *J. Organomet. Chem.*, 1987, vol. 325, pp. 39–46.
15. Beall H. B. Boron clusters as highly stable magnesium-battery electrolytes. In: E. L. Muetterties, ed. *Boron Hydride Chemistry*. New York, Academic Press, 1975, pp. 316–317.
16. Tutusaus O., Mohtadi R., Arthur T. S., Mizuno F., Nelson E. G., Sevryugina Y. V. An efficient halogen-free electrolyte for use in rechargeable magnesium batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 54, pp. 7900–7904. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201422202>
17. Zhang Zh., Cui Z., Qiao L., Guan J., Xu H., Wang X., Hu P., Du H., Li S., Zhou X., Dong S., Liu Z., Cui G., Chen L. Novel design concepts of efficient Mg-ion electrolytes toward high-performance magnesium-selenium and magnesium-sulfur batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, no. 11, pp. 1–10. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201602055>
18. Herb J. T., Nist-Lund C. A., Arnold C. B. A fluorinated alkoxyaluminate electrolyte for magnesium-ion batteries. *J. American Chemical Society. Energy Letters*, 2016, vol. 1, no. 6, pp. 1227–1232. <https://www.doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00356>
19. Saha P., Datta M. K., Velikokhatnyi O. I., Manivannan A., Alman D., Kumta P. N. Rechargeable magnesium battery : Current status and key challenges for the future. *Progress in Materials Science*, 2014, vol. 66, pp. 1–86. <https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.04.001>
20. Bucur C. B., Gregory T., Oliver A. G., Muldoon J. Confession of a magnesium battery. *J. Phys. Chem. Letter*, 2015, vol. 6, pp. 3578–3591. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01219>
21. Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Fervent hype behind magnesium batteries : An open call to synthetic chemists – electrolytes and cathodes needed. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 6, pp. 12064–12084. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201700673>
22. Bulut S., Klose P., Huang M.-M., Weingartner H., Dyson P. J., Laurenczy G., Friedrich C., Menz J., Kummerer K., Krossing I. Synthesis of room-temperature ionic liquids with the weakly coordinating  $[Al(OR^F)_4]$  anion  $[R^F = C(H)(CF_3)_2]$  and the determination of their principal physical properties. *Chem. Eur. J.*, 2010, vol. 16, pp. 13139–13154. <https://www.doi.org/10.1002/chem.201000982>
23. Yoshimoto N., Matsumoto M., Egashia M., Morita M. Mixed electrolyte consisting of ethylmagnesiumbromide with ionic liquid for rechargeable magnesium electrode. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 2096–2098. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.073>
24. Pandey G. P., Hashmi S. A. Experimental investigations of an ionic-liquid-based, magnesium ion conducting, polymer gel electrolyte. *J. Power Sources*, 2009, vol. 187, pp. 627–634. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.112>
25. Yoshimoto N., Tomonaga Y., Ishikawa M., Morita M. Ionic conductance of polymeric electrolytes consisting of magnesium salts dissolved in cross-linked polymer matrix with linear polyether. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, pp. 1195–1200. [https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00705-2](https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00705-2)
26. Yoshimoto N., Yakushiji S., Ishikawa M., Morita M. Ionic conductance behaviour of polymeric electrolytes containing magnesium salts and their application to rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 152, pp. 259–266. [https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00308-9](https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00308-9)
27. Morita M., Shirai T., Yoshimoto N., Ishikawa M. Ionic conductance behaviour of polymeric gel electrolyte containing ionic liquid mixed with magnesium salt. *J. Power Sources*, 2005, vol. 139, pp. 351–355. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.028>
28. Ramesh S., Lu S.-C. Structural, morphological, thermal, and conductivity studies of magnesium ion conducting P(VdF-HFP) – based solid polymer electrolytes with good prospects. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, vol. 117, pp. 2050–2058. <https://www.doi.org/10.1002/app.32051>
29. Kumar Y., Hashmi S. A., Pandey G. P. Ionic liquid mediated magnesium ion conduction in poly(ethylene oxide) based polymer electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 3864–3873. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.035>
30. Pandey G. P., Kumar Y., Hashmi S. A. Ionic liquid incorporated PEO based polymer electrolyte for electrical double layer capacitors : A comparative study with lithium and magnesium systems. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 190, pp. 93–98. <https://www.doi.org/10.1016/J.SSI.2011.03.018>

31. Aubrey M. L., Ameloot R., Wiers B. M., Long J. R. Metal-organic frameworks as solid magnesium electrolytes. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 667–671. <https://www.doi.org/10.1039/C3EE43143F>

32. McDonald T. M., Lee W. R., Mason J. A., Wires B. M., Hong C. S., Long J. R. Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkaline appended metal-organic framework mmen-Mg<sub>2</sub>(dobpdc). *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, pp. 7056–7065. <https://www.doi.org/10.1021/ja300034j>

33. Nikol'skii B. N., Grigorov O. N., Pozin M. E. *Spravochnik khimika : v 6 t.* [Chemist's Handbook : in

6 vols.]. Leningrad : Khimiya, Leningradskoe otdelenie Publ., 1966, vol. 5. 976 p. (in Russian).

34. Deng H. X., Grunder S., Cordova K. E., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gándara F., Whalley A. C., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O'Keeffe M., Terasaki O., Stoddart J. F., Yaghi O. M. Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks. *Science*, 2012, vol. 336, pp. 1018–1023. <https://www.doi.org/10.1126/science.1220131>

35. Tao Z. L., Xu L. N., Gou X. L., Chen J., Yuan H. T. TiS<sub>2</sub>Nanotube as the cathode materials of Mg-ion batteries. *Chem. Commun.*, 2004, vol. 18, pp. 2080–2081. <https://www.doi.org/10.1039/b403855j>

---

Поступила в редакцию 24.01.22; одобрена после рецензирования 21.02.2022; принята к публикации 21.03.2022  
The article was submitted 24.01.22; approved after reviewing 21.02.2022; accepted for publication 21.03.2022

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 1. С. 21–34

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 21–34

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-21-34>

Научная статья

УДК 541.136

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ГИБРИДНОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С КИСЛОТНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

В. А. Григорьева, М. М. Бурашникова<sup>✉</sup>

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»

Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

**Григорьева Валерия Александровна**, магистрант кафедры физической химии, <https://orcid.org/0000-0002-3625-3048>, [grigorieva\\_va@mail.ru](mailto:grigorieva_va@mail.ru)

**Бурашникова Марина Михайловна**, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru)

**Аннотация.** Исследованы электрохимические характеристики электродов на основе различных волокнистых углеродных материалов (производитель ООО «НПЦ «Увиком»») для гибридных суперконденсаторов C/PbO<sub>2</sub> с кислотным электролитом. Показано, что наиболее высокие значения емкостных характеристик электродов были получены при использовании углеродного активированного войлока УВИС-АК-В-170, характеризующиеся емкостями до 400 Ф/г.

**Ключевые слова:** гибридный суперконденсатор, углеродные волокнистые материалы, емкостные характеристики, импеданс

**Для цитирования:** Григорьева В. А., Бурашникова М. М. Изучение электрохимических свойств углеродных волокнистых материалов для отрицательного электрода гибридного суперконденсатора с кислотным электролитом // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, no. 1. С. 21–34. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-21-34>

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

Article

### Study of the electrochemical properties of carbon fibrous materials for a negative electrode of a hybrid supercondenser with acid electrolyt

V. A. Grigor'yeva, M. M. Burashnikova<sup>✉</sup>

Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Valeriya A. Grigor'yeva, <https://orcid.org/0000-0002-3625-3048>, [grigorieva\\_va@mail.ru](mailto:grigorieva_va@mail.ru)

Marina M. Burashnikova, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru)

**Abstract.** The electrochemical characteristics of electrodes based on various fibrous carbon materials (manufactured by OOO NPTs Uvikom) for hybrid supercapacitors C/PbO<sub>2</sub> with an acid electrolyte have been investigated. It is shown that the highest values of the capacitive characteristics of the electrodes were obtained using carbon activated felt UVIS-AK-V-170, characterized by capacities up to 400 F/g.

**Keywords:** hybrid supercapacitor, carbon fiber materials, capacitive characteristics, impedance

**For citation:** Grigor'yeva V. A., Burashnikova M. M. Study of the electrochemical properties of carbon fibrous materials for a negative electrode of a hybrid supercondenser with acid electrolyt. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 21–34 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-21-34>

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

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей привлекает разработка аккумуляторов для электромобилей. Несмотря на то что технология аккумуляторов была значительно усовершенствована, имеющиеся аккумуляторы не полностью удовлетворяют требованиям электромобиля. Одним из путей совершенствования аккумуляторной батареи является разработка гибридного устройства на основе батареи и суперконденсатора. Таким гибридным устройством является гибридный суперконденсатор в кислотном электролите, сконструированный с использованием  $PbO_2$  в качестве положительного электрода и углеродного отрицательного электрода. Поэтому поиск углеродных материалов для отрицательного электрода является важной задачей.

Углеродные волокна хорошо известны своими механическими свойствами, сочетающими высокую прочность на разрыв с малым весом. В случае активации углерода углеродные волокна представляют собой интересные прекурсоры, потому что их волокнистая структура очень однородна и четко определена, обеспечивая высокую воспроизводимость, имеет узкое распределение пор ( $< 2$  нм), как по ширине поры, так и по ее глубине, и обеспечивает высокую адсорбцию. Благодаря этим характеристикам, а также хорошей электрической проводимости вдоль оси волокна, и тому, что использование волокна в качестве электрода не требует добавления каких-либо связующих материалов для создания прочных, пригодных к эксплуатации электродов, активированные углеродные волокна являются перспективными в качестве альтернативы электродных материалов суперконденсатора [1–6]. Однако на углеродных тканях не удается достичь таких же высоких удельных емкостных характеристик, как на активированных углях. Сопротивление в поперечном направлении (между волокнами) достаточно высокое (сравнимо с активированными углями). Фактически плотность волоконных электродов суперконденсатора часто за-

метно ниже, чем у порошковых электродов, что приводит к их более низкой объемной емкости. Тем не менее несколько исследований продемонстрировали многообещающие характеристики двойнослойного суперконденсатора на основе плотного волокна. Например, электроды из углеродного волокна на основе пека (диаметр отдельных волокон в диапазоне 2–30 мкм), физически активированного в потоке  $H_2O$  до умеренно высокой площади  $880 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , при сохранении высокой плотности продемонстрировали удельную емкость до  $112 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  в 1 М электролите KCl [7]. Аналогичным образом параметры химической активации можно использовать для контроля плотности и пористости углеродных волокон. Например, химически (KOH) активированные углеродные волокна на основе мезофазного пека показали увеличение удельной площади с 510 до  $2436 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  при увеличении отношения KOH к углероду с 1.5 до 4 [8]. Было обнаружено, что обработка волокон чистым  $O_2$  при умеренных температурах ( $\sim 250$  °C) увеличивает их удельную емкость с 120 до 150 Ф/г в водном электролите (1М  $H_2SO_4$ ) [9, 10] за счет введения более высокого содержания функциональных групп C=O – предположительно, из-за улучшенного смачивания и большего вклада псевдоемкости, создаваемой введенными функциональными группами [11].

Углеродные волокна можно получать из органических материалов, таких как целлюлоза, полиакрилонитрил и фенольные смолы [12]. Подготовленные нити полимера стабилизируют при 200–400°C, затем карбонизируют при 800–1500°C и активируют в активной среде (щелочь, кислота, пары воды, CO и др.) при 400–900°C. Диаметр типичного карбонового волокна 7–10 мкм.

Целью данной работы явилось исследование электрохимических свойств волокнистых углеродных материалов и установление возможности их использования в качестве отрицательного электрода для гибридного суперконденсатора C/ $PbO_2$  с кислотным электролитом.



## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Объекты исследования*

Объектами исследования являлись отрицательные электроды на основе углеродных волокнистых материалов.

В качестве волокнистых углеродных материалов использовались следующие материалы (производитель ООО «НПЦ «Увискон»»):

- 1) углеродная ткань-саржа «УВИС-АК-Т» (ТУ 1916-002-18070047-07) («УВИС-АК-Т»);
- 2) углеродный активированный войлок «УВИС-АК-В-170» (ТУ 1916-002-18070047-07) («УВИС-АК-В-170»);
- 3) углеграфитовый войлок «Карбопон-В-22» («Карбопон»);
- 4) углеродный графитированный войлок «Войлокарб-22 п.15» («Войлокарб»);
- 5) углеродная ткань-саржа Бусофит («Бусофит»).

Рабочая площадь всех электродов  $S$  составила  $4 \text{ см}^2$ . Токоподводом служила титановая сетка.

### *Методика анализа элементного состава*

Элементный состав углеродных материалов был получен рентгенофлуоресцентным методом по фундаментальным параметрам с применением энергодисперсионного флуоресцентного рентгеновского спектрометра EDX-720 (SHIMADZU, Япония). Для возбуждения спектра использовалась рентгеновская трубка с Rh-анодом (напряжение 50 кВ, ток 100 мкА).

### *Сканирующая электронная микроскопия*

Изучение морфологии поверхности исследуемых электродов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (TESCAN, Чехия), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy (NOVA, США). Разрешающая способность микроскопа достигает 5 нм, а чув-

ствительность детектора INCAEnergy –  $133 \text{ эВ}/10 \text{ мм}^2$ . Исследования проводились в режиме высокого вакуума.

### *Методика определения структурных характеристик методом Брунауэра – Эммета – Теллера*

Для измерения площади поверхности твердых материалов использовался метод Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) (Brunauer – Emmet – Teller).

Образец исследуемого вещества предварительно дегазировался под вакуумом при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение двух часов. Затем снималась изотерма адсорбции на быстрореагирующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA (Quantachrome Instruments, США), совмещенным с персональным компьютером со специальным программным обеспечением. В качестве абсорбата использовался азот.

### *Методика хромато-масс-спектрометрического анализа*

Для анализа сопутствующих органических соединений в углеродной ткани использовался метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ-МС).

*Пробоподготовка.* Для экстрагирования возможных органических веществ с анализируемого образца проводили параллельно две экстракции. Образцы ткани массой 10 грамм помещали в стеклянные колбы, добавляли 10 мл ацетона (марка «осч»)/хлороформа (марка «хн»), перемешивали в течение 15 минут, проводя экстракцию. После перемешивания экстракты центрифугировали (5 минут при 6000 об./мин) и затем отбирали с помощью микрошприца 2.0 мкл ацетонового и хлороформного экстракта и последовательно анализировали на хромато-масс-спектрометре TRACE GC-DSO (модель «Thermo Finnigan», США). Этот вид химического анализа позволяет определить летучие органические вещества (температуры кипения до  $400^\circ\text{C}$ ). Был найден оптимальный на данный момент вари-

ант методики разведения и определения веществ, который включал следующие параметры.

*Подвижная фаза:* гелий 99.995% чистоты – скорость потока 1.0 мл/мин. Марка хроматографической колонки: капиллярная колонка марки Restek Stabilwax (сильнополярная фаза – полиэтиленгликоль), длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы на внутренних стенках колонки – 0.25 мкм. Время анализа – 43.0 мин.

*Температурная программа:* термостатирование – 80°C при  $t = 3$  мин, затем нагрев со скоростью 4°C/мин до 220 °C; термостатирование в течение 5 мин.  $t_{\text{инжектора}} = 250^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{источника ионов}} = 200^\circ\text{C}$ .

*Сканирование* проводили в интервале 45–350 а.е.м. (Full Scan), энергия электронов – 70 эВ. Режим Splitless (без деления потока), время нагрева пробы в инжекторе 1 мин. MS Transfer Line = 240°C. Время включения филамента (катод, источник электронов) через 5.00 мин после инъекции ацетонового или хлороформного экстракта. Объем хроматографируемой аликвоты 1.0 мкл.

*Используемые библиотеки масс-спектров:* Библиотека NIST, 2011 (Национальный Институт Стандартов и Технологий, США). Распознавание обнаруженных соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами библиотек. В рамках выполненной работы вероятность обнаружения веществ соответствует параметру «отличное и превосходное соответствие» (совпадение более 90%).

#### *Методика электрохимических измерений методом циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии*

Для оценки электрохимических характеристик исследуемых электродных материалов были сняты циклические потенциодинамические поляризационные кривые методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Поляризация электродов осуществлялась с использованием электрохимического комплек-

са AUTOLAB PGSTAT302N (Нидерланды/Швейцария), контролируемого персональным компьютером.

Образцы электродов были изготовлены в виде флажка с геометрической поверхностью  $1 \times 2$  см<sup>2</sup>. Электрохимические исследования проводились в растворе серной кислоты (марка «осч»,  $d = 1.28$  г/см<sup>3</sup>) при комнатной температуре ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) с использованием негерметичной стандартной стеклянной трехэлектродной ячейки. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлоридсеребряный электрод ( $E = 0.201$  В относительно стандартного водородного электрода).

Непосредственно перед измерением образцы выдерживались в электролите в течение 10 минут до установления стационарного потенциала. Для каждого электрода циклические вольтамперные кривые снимались при скоростях сканирования потенциала 2, 5, 10 и 25 мВ/с в течение пяти циклов в интервале потенциалов от 0 до 1 В.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали емкость ячейки  $C$  (Ф/г) по формуле:

$$C = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I(E) dE}{vm_C(E_2 - E_1)}, \quad (1)$$

где  $i$  – ток, А;  $E_1$  и  $E_2$  – пределы рабочих потенциалов, В;  $v$  – скорость развертки (изменение напряжения со временем  $dU/dt$ ), при которой записана циклическая кривая, В/с;  $m_C$  – масса углеродной ткани, г.

Гальваностатические кривые снимались для электродов при токах 5, 10, 20 и 50 мА в диапазоне потенциалов 0 – 1 В.

Расчет ёмкости ячейки  $C$  (Ф/г) при различных рабочих токах проводили по формуле (2):

$$C = \frac{I \cdot \tau}{m_C \cdot \Delta U}, \quad (2)$$

где  $I$  – ток заряда-разряда, мА;  $\Delta t$  – время разряда, с;  $m_C$  – масса углеродной ткани, г;  $\Delta U$  – изменение напряжения при разряде, В.

*Методика импедансно-спектроскопических измерений*

Для поляризации электродов использовался электрохимический комплекс AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемый персональным компьютером. Измерения проводились в стандартной стеклянной трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служил исследуемый электрод, вспомогательным – платиновая сетка. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод. В качестве электролита – раствор 4.8 М серной кислоты.

Импедансный спектр снимался в области частот от 40 кГц до 0.7 Гц с амплитудой потенциала 5 мВ при стационарных потенциалах. Полученные импедансные спектры обрабатывались с помощью программы ZView® 3.0 a (Scribner Associates, Inc.), которая позволяет проводить подбор эквивалентных схем, а также рассчитывать значения элементов этих схем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Характеризация волокнистых углеродных материалов*

Элементный состав волокнисты углеродных материалов представлен в табл. 1.

Из данных видно, что материалы достаточно чистые, содержание примесных элементов не превышает 0.5%.

Для определения характера сопутствующих органических соединений образец «УВИС-АК-Т» был исследован газохроматографическим анализом. В результате были обнаружены дибудил адипат – диэфир дибутилового спирта и адипиновой кислоты, применяющийся как пластификатор и пленкообразователь, а также насыщенные углеводороды, которые могут быть сопутствующими веществами при производстве углеродной ткани.

В табл. 2 приведены величины удельных поверхностей волокнистых материалов.

**Таблица 1 / Table 1**

Элементный состав волокнистых углеродных материалов  
Elemental Composition of Fibrous Carbon Materials

Элемент	Углеродный материал				
	УВИС-АК-Т	УВИС-АК-В-170	Войлокарб-22 п.15	Карбопон-В-22	Бусофит
S	0.397	0.507	0.107	0.188	0.524
Fe	0.020	0.024	0.007	0.021	0.020
Ca	0.045	0.114	0.047	0.293	0.042
K	–	0.008	0.001	–	0.004
Cu	0.004	0.002	0.001	0.004	0.003
Ti	0.002	0.003	0.002	0.006	0.003
Gd	0.011	0.006	0.011	0.019	0.008
Ni	0.005	0.003	0.038	0.004	0.004
C	99.501	99.325	99.785	99.462	99.390

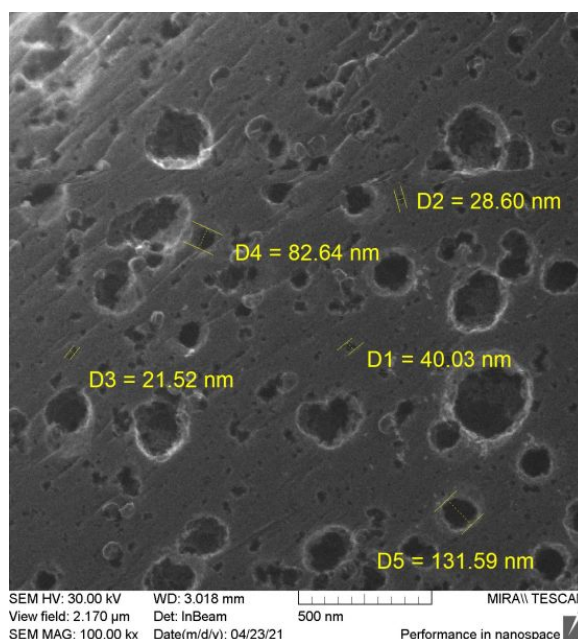
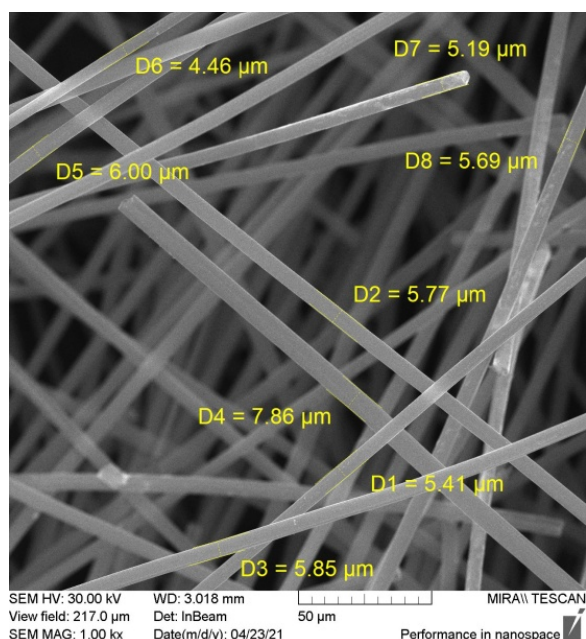
**Таблица 2 / Table 2**

Величины удельной поверхности волокнистых углеродных материалов по методу БЭТ  
The values of the specific surface of fibrous carbon materials according to the BET method

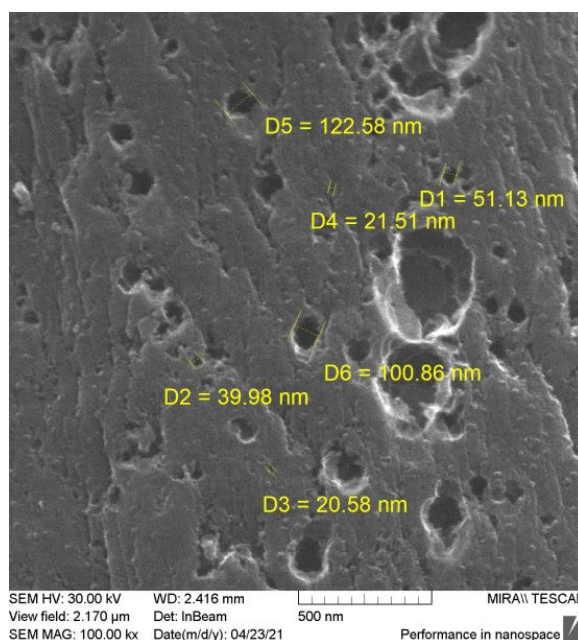
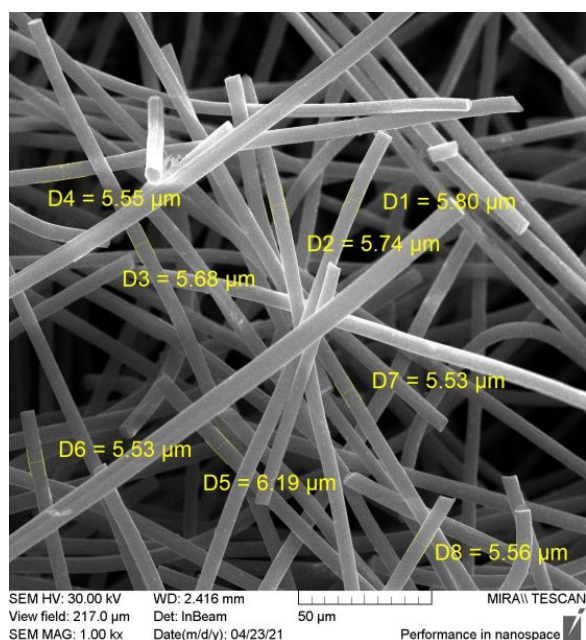
Углеродный материал	УВИС-АК-Т	УВИС-АК-В-170	Войлокарб-22 п.15	Карбопон-В-22	Бусофит
$S_{уд}, м^2 \cdot г^{-1}$	1030	620	150	102	99

Морфология поверхности углеродных материалов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 изображены СЭМ микрофотографии образцов «УВИС-АК-Т» и «УВИС-

АК-В-170». Видно, что данные материалы представляют собой углеродное микроволокно толщиной 5–6 мкм с нанопорами диаметром 20–100 нм на поверхности.



a/a



b/b

Рис. 1. СЭМ-микрофотографии морфологии поверхности образцов углеродных волокон «УВИС-АК-Т» (а), «УВИС-АК-В-170» (б)

Fig. 1. SEM micrographs of the surface morphology of “UVIS-AK-T” (a) and “UVIS-AK-V-170” b) carbon fiber samples

### Циклическая вольтамперометрия

Для характеристики электрохимических свойств электродов из углеродных материалов были сняты циклические потенциодинамические кривые. На рис. 2 представ-

лены вольт-фарадные циклические кривые для электродов на основе исследуемых волокнистых углеродных материалов.

Образцы на основе материалов «Войлокарб» и «Карбопон» характеризуются наличием пиков на вольт-фарадных кривых.

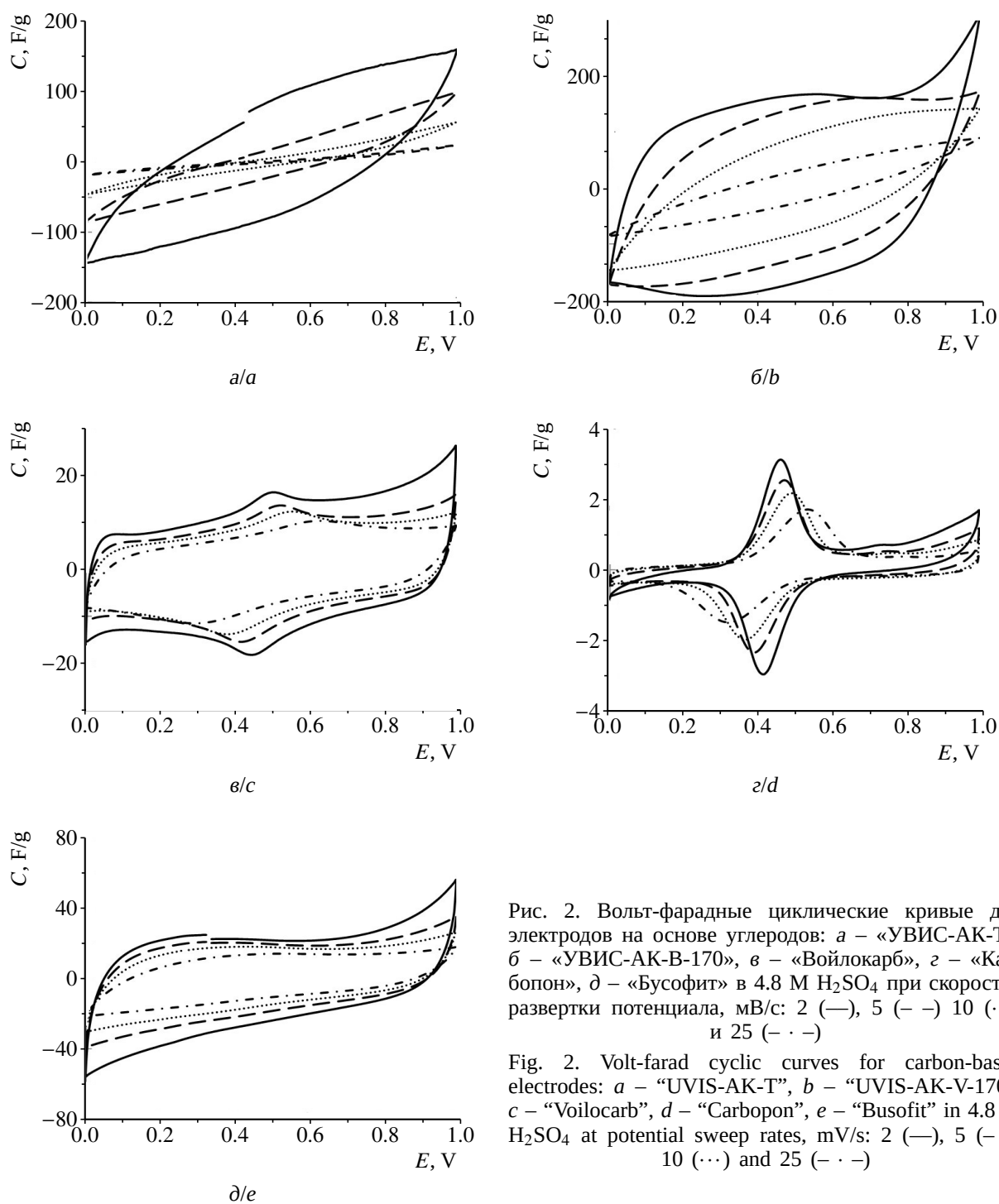


Рис. 2. Вольт-фарадные циклические кривые для электродов на основе углеродов: а – «УВИС-АК-Т», б – «УВИС-АК-В-170», в – «Войлокарб», г – «Карбопон», д – «Бусофит» в 4.8 М  $H_2SO_4$  при скоростях развертки потенциала, мВ/с: 2 (—), 5 (---) 10 (···) и 25 (- · -)

Fig. 2. Volt-farad cyclic curves for carbon-based electrodes: а – “UVIS-AK-T”, б – “UVIS-AK-V-170”, в – “Voilocarb”, д – “Carboпон”, е – “Busofit” in 4.8 M  $H_2SO_4$  at potential sweep rates, mV/s: 2 (—), 5 (---) 10 (···) and 25 (- · -)

График для образца «УВИС-АК-Т» имеет форму чечевицы, что говорит о высоком сопротивлении материала, преобладающим над его емкостными свойствами.

Полученные данным методом емкости электродов, рассчитанные по формуле (1), представлены в табл. 3.

Наилучшим образцом оказался «УВИС-АК-В-170» с емкостями до  $165 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ , худшим – «Карбопон», чья емкость не превышает  $1 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  и, исходя из графика, в основном образована псевдоемкостью.

#### Гальваностатический метод

Для характеристики заряда-разряда исследуемых электродов применялся гальваностатический метод. Были сняты кривые в диапазоне напряжений от 0 до 1 В с токами 5, 10, 20 и 50 мА.

На рис. 3 приведены заряд-разрядные кривые для электродов на основе волокнистых углеродных материалов.

Формы кривых для всех образцов отличны от классической емкостной треугольной формы. Для образца «УВИС-АК-Т» характерно наличие начального скачка напряжения, увеличивающегося с ростом тока, свидетельствующего о наличии сопротивления.

Удельные емкости электродов, рассчитанные из гальваностатических кривых по формуле (2), представлены в табл. 4.

Согласно результатам наилучшей удельной емкостью обладают электроды на основе «УВИС-АК-В-170» – до  $400 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ , наименьшей – «Карбопон». Емкость всех образцов падает с увеличением тока заряда. Для образца «УВИС-АК-Т» падение тока близко к 100%.

#### Импедансная спектроскопия

Процессы, протекающие на электродах, были исследованы методом импедансной спектроскопии. На рис. 4 представлены графики Найквиста для электродов на основе волокнистых углеродов.

Годографы электродов на основе «УВИС-АК-В-170», «Войлокарб» и «Бусофит» характеризуются одной выраженной полуокружностью и лучом в низкочастотной области, на основе «Карбопон» – двумя полуокружностями и лучом. Для «УВИС-АК-Т» годограф представлен только двумя полуокружностями.

Для аппроксимации полученных годографов предложены следующие эквивалентные электрические схемы (рис. 5).

Значения элементов эквивалентных схем, описывающих частотные зависимости импедансов углеродных электродов, представлены в табл. 5–7.

Видно, что «УВИС-АК-Т» имеет высокое значение сопротивления переносу заря-

Таблица 3 / Table 3

Расчетные значения разрядной ( $Q^+$ ) и зарядной ( $Q^-$ ) удельной емкости углеродных электродов на основе волокнистых материалов в зависимости от скорости развертки потенциала

Calculated values of the discharge ( $Q^+$ ) and charging ( $Q^-$ ) specific capacitance of carbon electrodes based on fibrous materials depending on the potential sweep rate

Скорость развертки потенциала $v$ , В·с <sup>-1</sup>	Удельная емкость электрода $C_{уд}$ , Ф·г <sup>-1</sup>							
	0.002		0.005		0.010		0.025	
	$Q^+$	$Q^-$	$Q^+$	$Q^-$	$Q^+$	$Q^-$	$Q^+$	$Q^-$
УВИС-АК-Т	87	73	40	38	21	19	9	7.8
УВИС-АК-В-170	165	140	123	118	89	88	47	45
Войлокарб	13	11	10	9	8.5	8	7	7
Карбопон	0.8	5.6	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5
Бусофит	25	26	20	20	16	16	12	12

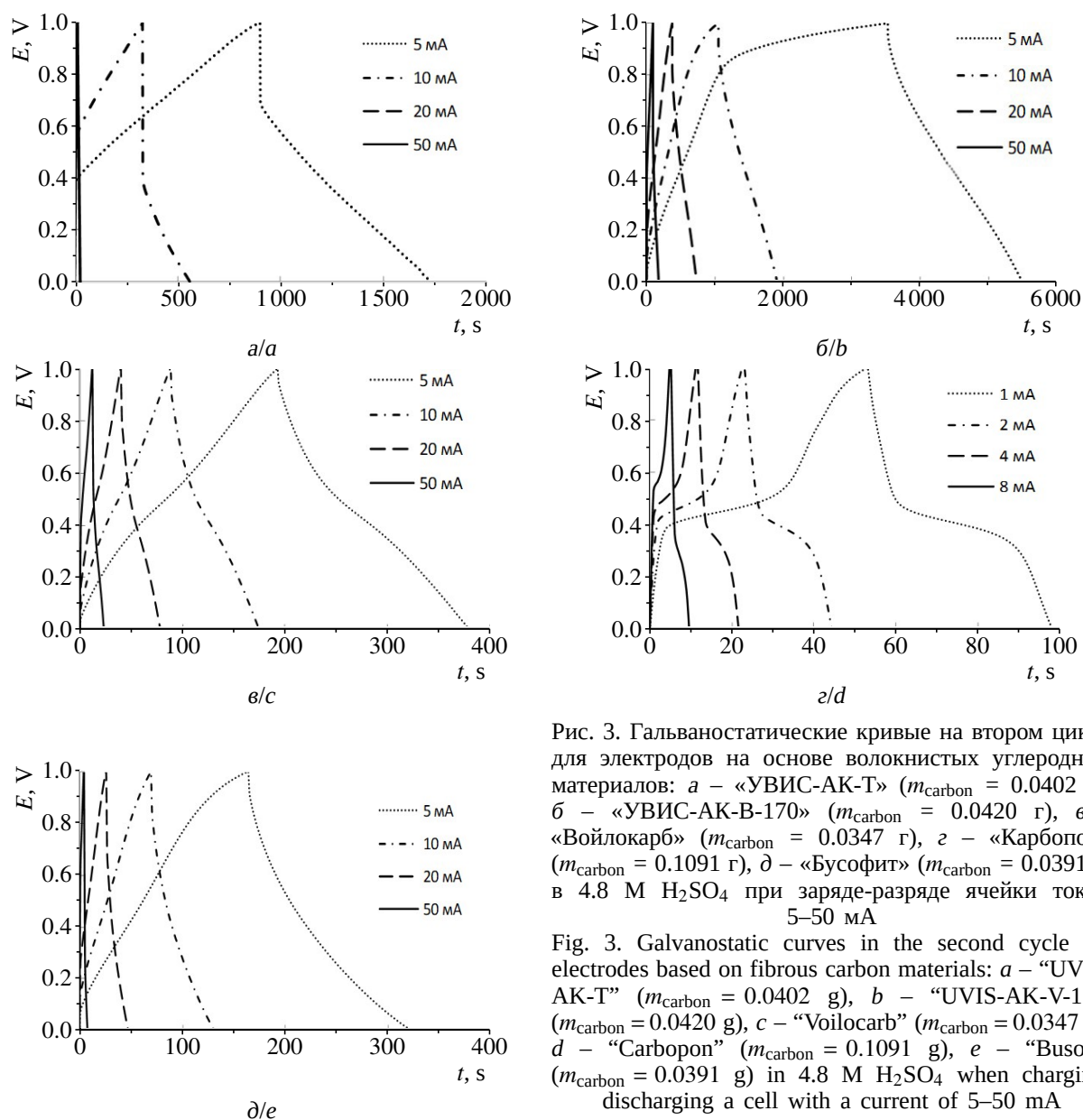


Рис. 3. Гальваностатические кривые на втором цикле для электродов на основе волокнистых углеродных материалов: а – «УВИС-АК-Т» ( $m_{\text{carbon}} = 0.0402$  г), б – «УВИС-АК-В-170» ( $m_{\text{carbon}} = 0.0420$  г), в – «Войлокарб» ( $m_{\text{carbon}} = 0.0347$  г), г – «Карбопон» ( $m_{\text{carbon}} = 0.1091$  г), д – «Бусофит» ( $m_{\text{carbon}} = 0.0391$  г) в 4.8 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при заряде-разряде ячейки током 5–50 мА

Fig. 3. Galvanostatic curves in the second cycle for electrodes based on fibrous carbon materials: a – “UVIS-AK-T” ( $m_{\text{carbon}} = 0.0402$  g), b – “UVIS-AK-V-170” ( $m_{\text{carbon}} = 0.0420$  g), c – “Voilocarb” ( $m_{\text{carbon}} = 0.0347$  g), d – “Carbopon” ( $m_{\text{carbon}} = 0.1091$  g), e – “Busofit” ( $m_{\text{carbon}} = 0.0391$  g) in 4.8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  when charging-discharging a cell with a current of 5–50 mA

Таблица 4 / Table 4

Расчетные значения разрядной ( $Q^+$ ) и зарядной ( $Q^-$ ) удельной емкости углеродных электродов на основе волокнистых материалов в зависимости от тока заряда-разряда

Calculated values of the discharge ( $Q^+$ ) and charge ( $Q^-$ ) specific capacity of carbon electrodes based on fibrous materials depending on the charge-discharge current

Ток заряда-разряда $I$ , А	Удельная емкость электрода $C_{\text{уд}}$ , $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$							
	0.005		0.010		0.020		0.050	
	$Q^+$	$Q^-$	$Q^+$	$Q^-$	$Q^+$	$Q^-$	$Q^+$	$Q^-$
УВИС-АК-Т	112	103	102	57	1.4	0.2	0.3	0.1
УВИС-АК-В-170	420	235	328	126	177	169	113	102
Войлокарб	7.2	7.0	6.6	6.4	6.0	5.8	4.6	4.3
Карбопон	0.5	0.4	0.4	0.4	–	–	–	–
Бусофит	21.0	20.3	17.8	15.8	13.3	11.1	5.5	4.6

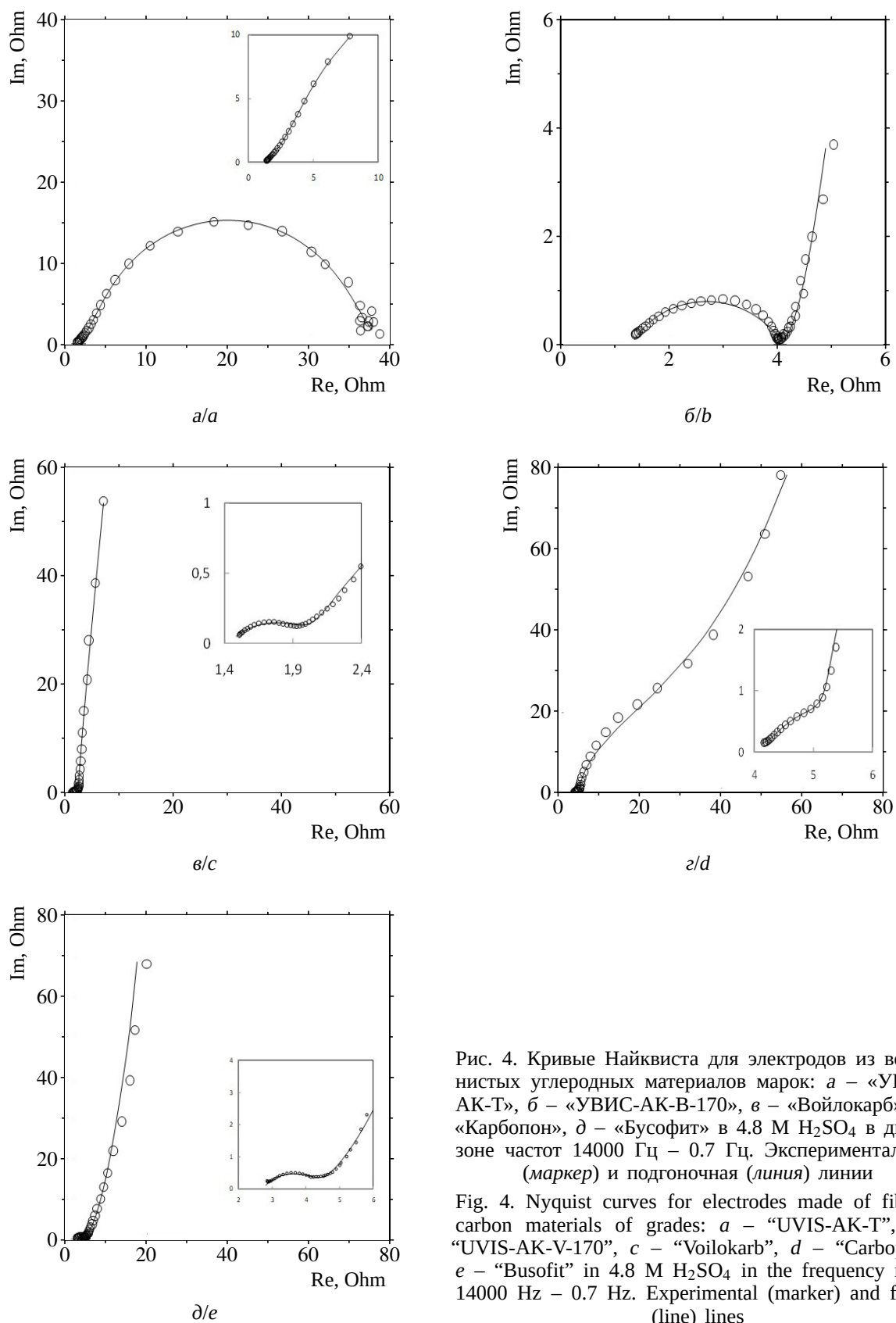


Рис. 4. Кривые Найквиста для электродов из волокнистых углеродных материалов марок: а – «УВИС-АК-Т», б – «УВИС-АК-В-170», в – «Войлоккарб», г – «Карбопон», д – «Бусофит» в 4.8 М  $H_2SO_4$  в диапазоне частот 14000 Гц – 0.7 Гц. Экспериментальная (маркер) и подгоночная (линия) линии

Fig. 4. Nyquist curves for electrodes made of fibrous carbon materials of grades: а – “UVIS-AK-T”, б – “UVIS-AK-V-170”, в – “Voilokarb”, д – “Carbopon”, е – “Busofit” in 4.8 M  $H_2SO_4$  in the frequency range 14000 Hz – 0.7 Hz. Experimental (marker) and fitting (line) lines



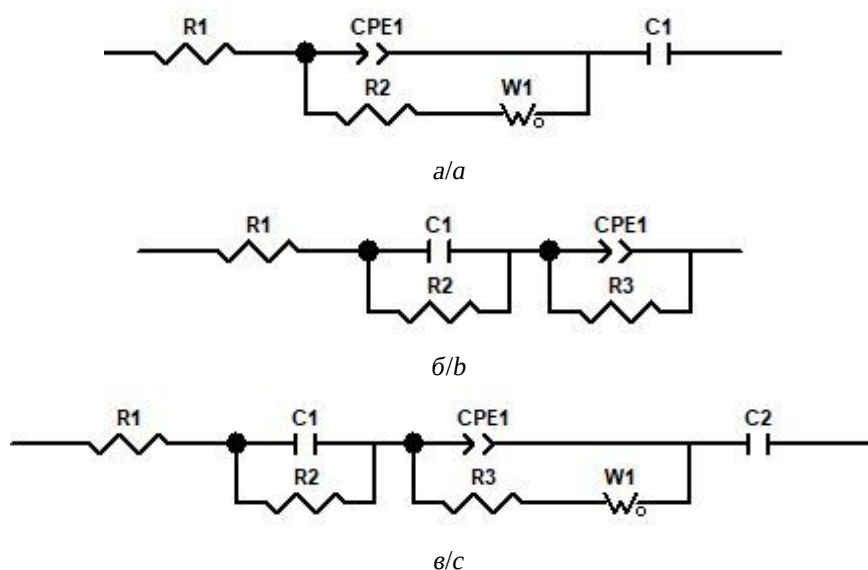


Рис. 5. Эквивалентные схемы для аппроксимации импедансных спектров электродов на основе «УВИС-АК-В-170», «Войлокарб» и «Бусофит» (а), «УВИС-АК-Т» (б) и «Карбопон» (в)

Fig. 5. Equivalent circuits for approximating the impedance spectra of electrodes based on “UVIS-AK-V-170”, “Voilokarb”, and “Busofit” (a), “UVIS-AK-T” (b), and “Carbopon” (c)

**Таблица 5 / Table 5**

Значения элементов предложенных эквивалентных схем, рассчитанные из импедансных спектров углеродных электродов из материалов «УВИС-АК-В-170», «Войлокарб», «Бусофит»

The values of the elements of the proposed equivalent circuits, calculated from the impedance spectra of carbon electrodes from the materials “UVIS-AK-V-170”, “Voilokarb”, “Busofit”

Элемент схемы		Углеродный материал		
		УВИС-АК-В-170	Войлокарб	Бусофит
R1, Ом		1.28	1.33	2.72
CPE1	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	0.002	0.103	0.005
	$n$	0.6	0.3	0.6
R2, Ом		2.8	1.0	1.7
W1, $\text{Ом} \cdot \text{с}^{-0.5}$		3.9	2.2	54
C1, Ф		10.69	1.07	1.05
C1, $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$		254	31	27

**Таблица 6 / Table 6**

Значения элементов предложенных эквивалентных схем, рассчитанные из импедансных спектров углеродных электродов из материала «УВИС-АК-Т»

The values of the elements of the proposed equivalent circuits, calculated from the impedance spectra of carbon electrodes from the material “UVIS-AK-T”

Элемент схемы	Углеродный материал «УВИС-АК-Т»
R1, Ом	1.28
C1, Ф	0.003
R2, Ом	25.8
CPE1 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	0.025
$n$	0.5
R3, Ом	12.27

Таблица 7 / Table 7

Значения элементов предложенных эквивалентных схем, рассчитанные из импедансных спектров углеродных электродов из материала «Карбопон»

The values of the elements of the proposed equivalent circuits, calculated from the impedance spectra of carbon electrodes from the material "Carbopon"

Элемент схемы	Углеродный материал «Карбопон»
R1, Ом	3.61
C1, Ф	0.006
R2, Ом	0.20
CPE1 Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup> n	0.024 0.3
R3, Ом	0.75
W1-R, Ом·с <sup>-0.5</sup>	3.1
C2, Ф	0.097
C2, Ф·г <sup>-1</sup>	0.89

да R2. Этим можно объяснить более низкую емкость материала по сравнению с «УВИС-АК-В-170», несмотря на то, что последний обладает площадью вдвое меньшей, чем «УВИС-АК-Т» (см. табл. 2).

Рассчитанные методом импедансной спектроскопией емкости для образцов электродов из волокнистых материалов коррелируют со значениями емкостей, полученными предыдущими методами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были охарактеризованы углеродные волокнистые материалы «УВИС-АК-Т», «УВИС-АК-В-170», «Войлокарб», «Карбо-

пон», «Бусофит» (производитель ООО «НПЦ "Увиком"»).

Электрохимические свойства электродов на основе данных материалов были исследованы методами циклической вольтамперометрии и гальваностатическими методами. Было показано, что среди волокнистых материалов лучшим является углеродный активированный войлок УВИС-АК-В-170, характеризующийся емкостями до 400 Ф/г.

Методом импедансной спектроскопии были изучены процессы, протекающие на электродах, а также предложены электрические эквивалентные схемы и рассчитаны значения элементов этих схем.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu S., Zhang S., Pan N., Hsieh Y.-L. High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 270. P. 106–112. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.063>
2. Qian H., Diao H., Shirshova N., Greenhalgh E. S., Steink J. G. H., Shaffe M. S. P., Bismarck A. Activation of structural carbon fibres for potential applications in multifunctional structural supercapacitors // *J. Colloid and Interface Science*. 2013. Vol. 395, № 1. P. 241–248. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.015>

3. Jin Z., Yan X., Yu Y., Zhao G. Sustainable activated carbon fibers from liquefied wood with controllable porosity for high-performance supercapacitors // *J. Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2, № 30. P. 11706–11715. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA01413H>
4. Dong L., Xu C., Yang Q., Fang J., Li Y., Kang F. High-performance compressible supercapacitors based on functionally synergic multiscale carbon composite textiles // *J. Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 3, № 8. P. 4729–4737. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA06494A>

5. Abd Razak S. I., Wahab I. F., Fadil F., Dahli F. N., Md Khudzari A. Z., Adeli H. A review of electrospun conductive polyaniline based nanofiber composites and blends : Processing features, applications, and future directions // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2015. Article ID 356286. 19 p. <https://www.doi.org/10.1155/2015/356286>

6. Mijailović D. M., Vukčević M. M., Stević Z. M., Kalijadis A. M., Stojanović D. B., Panić V. V., Uskoković P. S. Supercapacitive performances of activated highly microporous natural carbon macrofibers // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164, № 6. P. A1061–A1068. <https://www.doi.org/10.1149/2.0581706jes>

7. Nakagawa H., Shudo A., Miura K. High-capacity electric double-layer capacitor with high-density activated carbon fiber electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147, № 1. P. 38–42. <https://www.doi.org/10.1149/1.1393154>

8. Kim Y. J., Matsuzawa Y., Ozaki S., Park K. C., Kim C., Endo M., Yoshida H., Masuda G., Sato T., Dresselhaus M. S. High energy-density capacitor based on ammonium salt type ionic liquids and their mixing effect by propylene carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152. P. A710–A715. <https://www.doi.org/10.1149/1.1869232>

9. Ishikawa M., Sakamoto A., Morita M., Matsuda Y., Ishida K. Effect of treatment of activated carbon fiber cloth electrodes with cold plasma upon performance of electric double-layer capacitors // *J. Power Sources*. 1996. Vol. 60. P. 233–238. [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)80016-4](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(96)80016-4)

10. Okajima K., Ohta K., Sudoh M. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. P. 2227–2231. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.005>

11. Hsieh C. T., Teng H. Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 667–674. [https://www.doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00182-8](https://www.doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00182-8)

12. Gu W., Yushin G. Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications : Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and grapheme // *Wiley Interdisciplinary Reviews : Energy and Environment*. 2014. Vol. 3, № 5 P. 424–473. <https://www.doi.org/10.1002/wene.102>

## REFERENCES

1. Hu S., Zhang S., Pan N., Hsieh Y.-L. High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes. *J. Power Sources*, 2014, vol. 270, pp. 106–112. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.063>

2. Qian H., Diao H., Shirshova N., Greenhalgh E. S., Steink J. G. H., Shaffe M. S. P., Bismarck A. Activation of structural carbon fibres for potential applications in multifunctional structural supercapacitors. *J. Colloid and Interface Science*, 2013, vol. 395, no. 1, pp. 241–248. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.015>

3. Jin Z., Yan X., Yu Y., Zhao G. Sustainable activated carbon fibers from liquefied wood with controllable porosity for high-performance supercapacitors. *J. Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, no. 30, pp. 11706–11715. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA01413H>

4. Dong L., Xu C., Yang Q., Fang J., Li Y., Kang F. High-performance compressible supercapacitors based on functionally synergic multiscale carbon composite textiles. *J. Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, no. 8, pp. 4729–4737. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA06494A>

5. Abd Razak S. I., Wahab I. F., Fadil F., Dahli F. N., Md Khudzari A. Z., Adeli H. A review of electrospun conductive polyaniline based nanofiber composites and blends : processing features, applications,

and future directions. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, article ID 356286, 19 p. <https://www.doi.org/10.1155/2015/356286>

6. Mijailović D. M., Vukčević M. M., Stević Z. M., Kalijadis A. M., Stojanović D. B., Panić V. V., Uskoković P. S. Supercapacitive performances of activated highly microporous natural carbon macrofibers. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 6, pp. A1061–A1068. <https://www.doi.org/10.1149/2.0581706jes>

7. Nakagawa H., Shudo A., Miura K. High-capacity electric double-layer capacitor with high-density activated carbon fiber electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 1, pp. 38–42. <https://www.doi.org/10.1149/1.1393154>

8. Kim Y. J., Matsuzawa Y., Ozaki S., Park K. C., Kim C., Endo M., Yoshida H., Masuda G., Sato T., Dresselhaus M. S. High energy-density capacitor based on ammonium salt type ionic liquids and their mixing effect by propylene carbonate. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A710–A715. <https://www.doi.org/10.1149/1.1869232>

9. Ishikawa M., Sakamoto A., Morita M., Matsuda Y., Ishida K. Effect of treatment of activated carbon fiber cloth electrodes with cold plasma upon performance of electric double-layer capacitors. *J. Power Sources*, 1996, vol. 60, pp. 233–238. [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)80016-4](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(96)80016-4)

10. Okajima K., Ohta K., Sudoh M. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 2227–2231. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.005>

11. Hsieh C. T., Teng H. Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 667–674. [https://www.doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00182-8](https://www.doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00182-8)

12. Gu W., Yushin G. Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications : Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and grapheme. *Wiley Interdisciplinary Reviews :Energy and Environment*, 2014, vol. 3, no. 5, pp. 424–473. <https://www.doi.org/10.1002/wene.102>

---

Поступила в редакцию 25.12.2021; одобрена после рецензирования 10.02.2022; принята к публикации 21.03.2022  
The article was submitted 25.12.2021; approved after reviewing 10.02.2022; accepted for publication 21.03.2022

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 1. С. 35–42

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 35–42

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-35-42>

Научная статья

УДК 546.56

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЯЧЕЙКЕ С ТВЁРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ ПРОТОНИРОВАННОГО ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ

А. Д. Макарова, В. Г. Гоффман<sup>✉</sup>, А. В. Гороховский, Е. В. Третьяченко, Л. А. Максимова,  
Н. В. Горшков, М. А. Викулова, А. М. Байняшев

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.  
Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77*

**Макарова Анна Дмитриевна**, магистрант, [gnmak@mail.ru](mailto:gnmak@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

**Гоффман Владимир Георгиевич**, доктор химических наук, профессор, [vgoff@mail.ru](mailto:vgoff@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

**Гороховский Александр Владиленович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой, [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>

**Третьяченко Елена Васильевна**, кандидат химических наук, доцент, [trev07@rambler.ru](mailto:trev07@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>

**Максимова Лилия Алексеевна**, аспирант, [liliamacsimova@mail.ru](mailto:liliamacsimova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4351-5739>

**Горшков Николай Вячеславович**, кандидат технических наук, доцент, [navigator03@rambler.ru](mailto:navigator03@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>

**Викулова Мария Александровна**, кандидат химических наук, доцент, [vikulovama@yandex.ru](mailto:vikulovama@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

**Байняшев Алексей Михайлович**, аспирант, [ambal281191@gmail.com](mailto:ambal281191@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

**Аннотация.** Методом импедансной спектроскопии исследованы электрохимические и электрофизические свойства протонированного полититаната калия, синтезированного при значениях pH, изменяющихся от 3.11 до 8.88. В зависимости от величины поляризационного напряжения и от величины измеряемого сигнала определены значения эффективной проводимости, времён релаксации, частотные зависимости тангенса потерь, диэлектрической проницаемости.

**Ключевые слова:** протонированный полититанат калия, тангенс потерь, импеданс, проводимость, диэлектрическая проницаемость, накопитель энергии

**Для цитирования:** Макарова А. Д., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Максимова Л. А., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М. Нелинейные эффекты в ячейке с твёрдым электролитом на основе протонированного полититаната калия // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 1. С. 35–42. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-35-42>

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

Article

### Nonlinear effects in a cell with a solid electrolyte based on protonated potassium polytitanate

A. D. Makarova, V. G. Goffman<sup>✉</sup>, A. V. Gorokhovskiy, E. V. Tretyachenko, L. A. Maksimova,  
N. V. Gorshkov, M. A. Vikulova, A. M. Bainyashev

*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia*

**Anna D. Makarova**, [gnmak@mail.ru](mailto:gnmak@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

**Vladimir G. Goffman**, [vgoff@mail.ru](mailto:vgoff@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

**Alexander V. Gorokhovsky**, algo54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>  
**Elena V. Tretyachenko**, trev07@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>  
**Liliia A. Maksimova**, liliamaksimova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4351-5739>  
**Nikolai V. Gorshkov**, navigator03@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>  
**Mariya A. Vikulova**, vikulovama@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>  
**Alexey M. Bainyashev**, ambal281191@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

**Abstract.** In this paper, the electrochemical and electrophysical properties of protonated potassium polytitanate synthesized at pH values varying from 3.11 to 8.88 depending on the magnitude of the polarization voltage and the magnitude of the measured signal were studied by the method of impedance spectroscopy. The values of effective conductivity, relaxation times, frequency dependences of the loss tangent, and dielectric permittivity are determined.

**Keywords:** protonated potassium titanate, loss tangent, impedance, conductivity, permittivity, energy storage

**For citation:** Makarova A. D., Goffman V. G., Gorokhovsky A. V., Tretyachenko E. V., Maksimova L. A., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M. Nonlinear effects in a cell with a solid electrolyte based on protonated potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 35–42 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-35-42>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Новые накопители энергии разрабатываются с целью увеличения запасённой энергии – как для сравнительно длительного времени хранения накопленной энергии, так и для эксплуатации в экстремальных условиях, например для эксплуатации в условиях Крайнего Севера при низких температурах, в изделиях, подвергающихся большим значениям перегрузки.

Протонированные полититанаты калия (ППТК) являются твёрдыми электролитами с протонной проводимостью, достигающей значений порядка  $1 \cdot 10^{-4}$  См/см [1]. Характерной особенностью ППТК является термическая стабильность при низких температурах. Методом термического анализа показана неизменность фазового состава ППТК вплоть до температуры  $-100^\circ\text{C}$ , сканирование до этих температур не обнаружило экзотермических или эндотермических эффектов.

При комнатной температуре квази-морфная структура частиц полититаната калия (ПТК) построена из двойных слоёв, сформированных титан-кислородными октаэдрами (сильно искажённая слоистая структура, подобная структуре кристаллического лепидокрокита), сгруппированных

в двойные цепи и состоящих из трёх- и четырёхзвенных фрагментов [2]. При низких температурах ПТК может содержать до 12% адсорбционной и до 1.8% кристаллизационной воды [1, 3].

В настоящей работе рассмотрено влияние электрических полей, как переменного, так и постоянного, на проводимость и на электрофизические характеристики макетных ячеек Ag/ППТК/Ag и C/ППТК/C.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протонированные формы полититаната калия получали, как описано в работе [1], путём добавления к водной суспензии, содержащей базовый ПТК определённых количеств 10%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при постоянном перемешивании до получения стабильных значений pH. При увеличении кислотности среды количество калия в получаемом материале снижалось при одновременном росте степени протонирования, т. е. происходило внедрение в межслоевые пространства ионов водорода с вытеснением ионов калия по механизму ионного обмена [4].

Для изучения фазового состава синтезированных материалов использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария). Как показа-

ли исследования, все образцы имели квазиаморфную структуру, за исключением состава, полученного при  $pH = 3.11$  [1]. Длительное хранение (в течение года) не привело к процессу кристаллизации квазиаморфной структуры, дифрактограммы начального и хранившегося длительное время ПТТК были идентичны.

Частотные зависимости комплексного импеданса компактированных образцов измеряли с помощью прецизионного импедансметра-потенциостата Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies, Германия) при шаговом изменении частоты в диапазоне частот переменного поля от 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой измеряемого сигнала от 50 мВ до 20 В и изменения поляризующего напряжения от 0 до 20 В. Измерения импеданса образцов композитов осуществляли по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными из графитовой пасты. По измеренным значениям  $Z'$  и  $Z''$  строили годографы импеданса в координатах Коула-Коула и вычисляли значения проводимости и тангенса диэлектрических потерь. Подгонку и оптимизацию значений эквивалентной схемы проводили с помощью программы ZView (Scribner Associates, Inc., 2015).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании протонированных ПТТК с разным водородным показателем  $pH$  методом импедансной спектроскопии с изменяющейся амплитудой измерительного сигнала (от 50 мВ до 20 В) и дополнительной поляризацией (от 100 мВ до 20 В) были обнаружены нелинейные эффекты, выражающиеся в появлении дополнительных релаксационных процессов на годографах импеданса в области низких частот при DC поляризации и в появлении индуктивных дуг при низких частотах (рис. 1, в). При изменении величины измерительного сигнала (AC) и поляризации (DC) наблюдалось постепенное уменьшение радиусов дуг годографов, что связано со снижением сопротивления объёма зёрен и увеличением проводимости ПТТК (рис. 1, б, г).

В общем случае годографы импеданса представляли собой последовательно расположенные две дуги разного радиуса: высокочастотную, с малым радиусом, описывающую релаксацию и транспортные процессы в объёме частиц, и среднечастотную, с радиусом, значительно превосходящим высокочастотный, относящуюся к переносу зарядов по границам зёрен. Причём центры дуг лежали значительно ниже оси реальных сопротивлений (см. рис. 1). Поэтому вместо ёмкостных элементов были применены элементы с постоянной фазой CPE [5]. Соответствующая эквивалентная схема представлена на рис. 1, г. Элемент CPE выражается в виде зависимости импеданса  $Z_{CPE} = Y^{-1}(i\omega)^{-n}$ , где  $Y$  – фактор, отражающий комбинацию свойств, связанных как с поверхностью, так и с электроактивной частью, а  $n$  – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение. Целые значения  $n$ , равные 1, 0,  $-1$ , позволяют отнести импеданс  $Z_{CPE}$  элемента к импедансу ёмкости ( $Z_C$ ), омическому сопротивлению ( $Z_R$ ) и импедансу индуктивности ( $Z_L$ ) соответственно. Для  $n = 0.5$  элемент  $Z_{CPE}$  соответствует импедансу Варбурга [6], который связан с диффузионными процессами. Промежуточные значения  $n$  позволяют отнести элемент  $Z_{CPE}$  к переходным процессам, связанным с суперпозицией элементов C, W, R и L, т. е. к плавному переходу физических процессов от одного к другому, например от ёмкостного к диффузионному, от диффузионного к резистивному, от резистивного к индукционному. Индуктивные ветви годографов импеданса в настоящей работе не рассматриваются.

В первом приближении один из возможных механизмов обнаруженного эффекта в протонированных образцах ПТТК может быть связан с действием поляризующего напряжения на величину потенциальных барьеров (энергии активации перескоков ионов из позиции в позицию), приводящих к уменьшению энергии активации. И, как следствие, к увеличению проводимости при увеличении поляризующего напряжения.

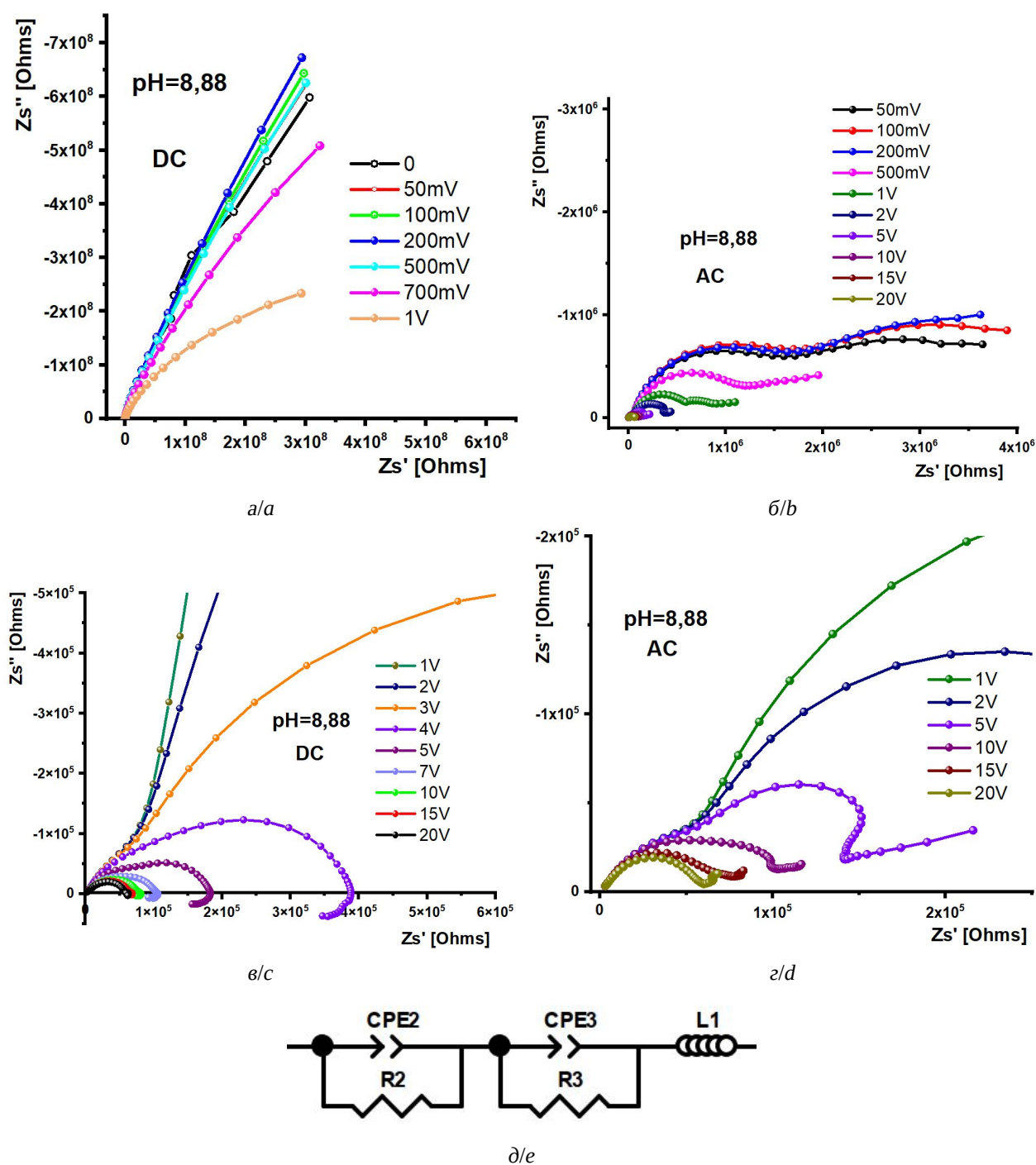


Рис. 1. Годографы импеданса в зависимости от величины поляризации (а, в) и от величины амплитуды измерительного сигнала (б, г) в разных масштабах для образцов с pH = 8.88. Эквивалентная схема (д) (цвет online)  
 Fig. 1. Impedance hodographs depending on the magnitude of polarization (a, c) and on the magnitude of the amplitude of the measuring signal (b, d) at different scales for samples with pH = 8.88. Equivalent circuit (e) (color online)

Постоянное поляризационное поле (DC) изменяет высоту барьера, через который ионы должны перепрыгивать с одной позиции на другую, и это влияет на им-

педанс, определяемый переменным током; при удалении постоянного поля первоначальная высота барьера восстанавливается, тем самым увеличивая



сопротивление по переменному току. Этот результат согласуется с выводами, полученными в работе [7].

Поведение тангенса диэлектрических потерь для АС и DC поляризации представляет несомненный интерес. Так, при увеличении измеряемой амплитуды или при увеличении поляризующего напряжения величина тангенса уменьшается в области средних частот и максимум тангенса сдвигается в область более высоких частот (рис. 2). В то же время высокочастотный пик при АС остаётся на фиксированной частоте и не изменяет своей интенсивности, а при DC-поляризации незначительно сдвигается в область высоких частот. Основное различие в поведении тангенса заключается в том, что при DC-поляризации низкочастотный максимум приходится на частоту 40 Гц, а при изменении АС-сигнала – на частоту около 300 Гц.

Снижение тангенса диэлектрических потерь заряженной конденсаторной ячейки, возможно, связано также со снижением потенциальных барьеров, ослаблением связи подвижных ионов с поверхностью зёрен, что, в свою очередь, должно приводить

к увеличению частоты колебаний и смещению пика тангенса в область более высоких частот.

Годографы образцов с  $\text{pH} = 3.11$  представлены на рис. 3. Основным отличием от годографа ПТК с  $\text{pH} = 8.88$  является неизменность высокочастотной дуги годографа импеданса от величины поляризационного напряжения и от величины измерительного сигнала (рис. 3, в, г). При небольших поляризующих и измерительных напряжениях годографы импеданса представляются в виде неизменной высокочастотной дуги с небольшим радиусом и линейного участка, образующих угол примерно 45 градусов с реальной осью (рис. 3, а, б) и относящегося, по-видимому, к импедансу Варбурга. При напряжениях выше 1 В годографы представлены в виде двух дуг с явным наличием индуктивного импеданса на низких частотах. Такое нелинейное поведение может быть связано с процессами заряжения конденсаторных ячеек и появлением собственной ЭДС ячейки, которая будет являться дополнительным элементом в эквивалентной схеме.

В отличие от частотного спектра тангенса потерь ПТК с  $\text{pH} = 8.88$ , имеющего

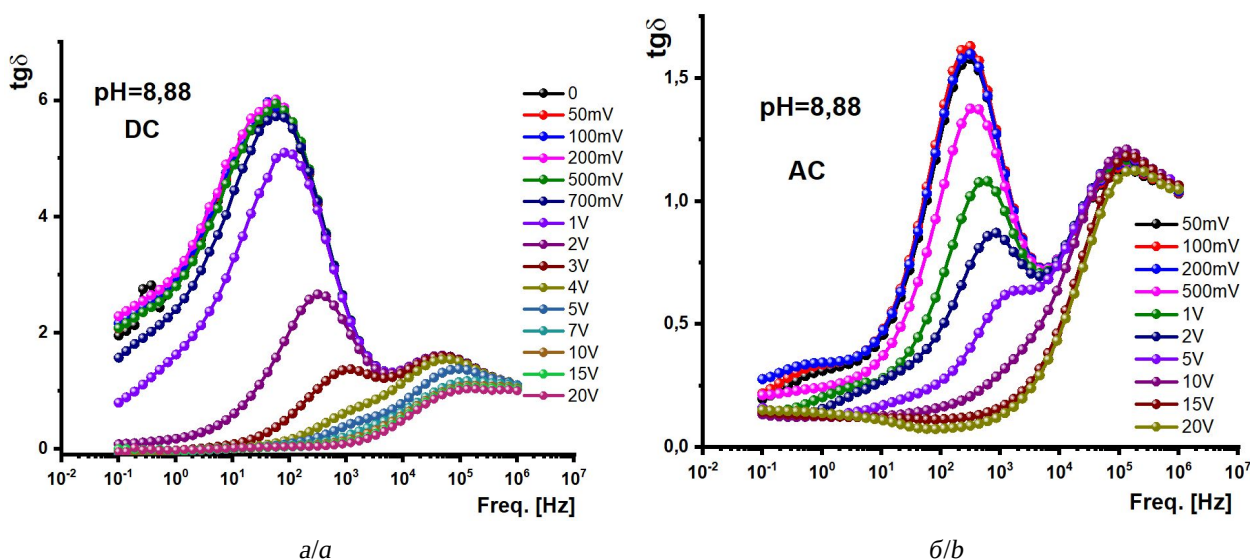


Рис. 2. Частотные зависимости тангенса диэлектрических потерь при изменении величины поляризации (а) и величины измерительной амплитуды (б) для образцов с  $\text{pH} = 8.88$

Fig. 2. Frequency dependences of the dielectric loss tangent with a change in the polarization value (a) and the magnitude of the measuring amplitude (b) for samples with  $\text{pH} = 8.88$

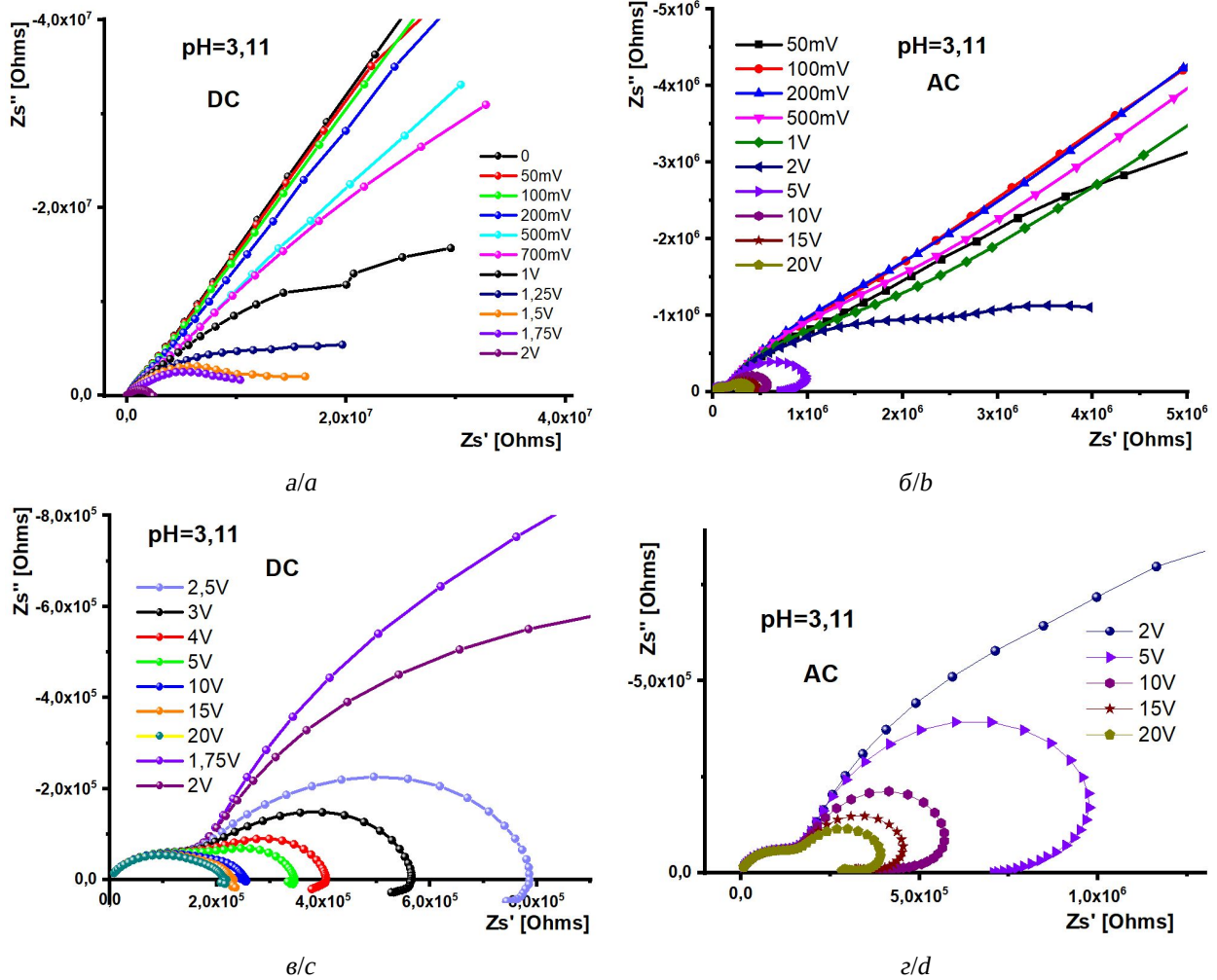


Рис. 3. Годографы импеданса в зависимости от величины поляризации (а, в) и величины амплитуды измерительного сигнала (б, г) в разных масштабах для образцов с pH = 3.11  
 Fig. 3. Impedance hodographs depending on the magnitude of polarization (a, c) and on the magnitude of the amplitude of the measuring signal (b, d) at different scales for samples with pH = 3.11

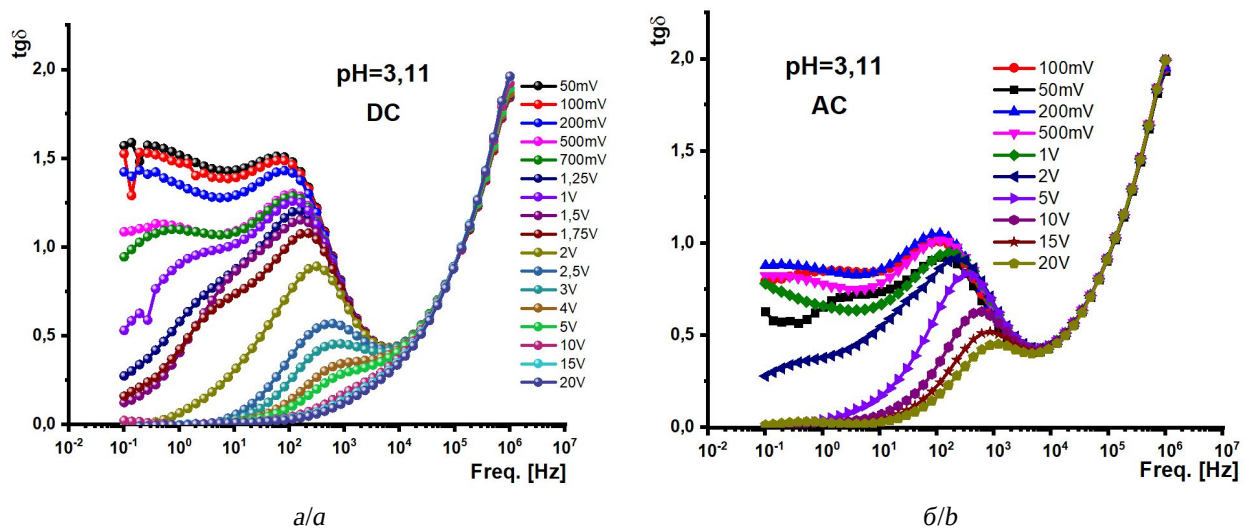


Рис. 4. Частотные зависимости тангенса диэлектрических потерь при изменении величины поляризации (а) и величины измерительной амплитуды (б) для образцов с pH=3.11  
 Fig. 4. Frequency dependences of the dielectric loss tangent with a change in the polarization value (a) and the magnitude of the measuring amplitude (b) for samples with pH = 3.11

две резонансные полосы, спектр тангенса потерь для ППТК с  $\text{pH} = 3.11$  имеет три резонансные полосы (рис. 4), причём наблюдаются на двух видах воздействия: при ДС поляризации (рис. 4, а) и при изменении измерительной амплитуды (рис. 4, б). Одним из основных отличий ППТК от ПТК является значительное замещение ионов калия на ионы водорода. Поэтому можно предположить, что низкочастотная релаксационная полоса может принадлежать ионам водорода или заряженным кластерам с участием ионов водорода, которые участвуют в релаксационных процессах и в процессе переноса заряда.

Максимальные проводимости объёмов зёрен, рассчитанные с помощью программы Zview, равны  $2.6 \cdot 10^{-5}$  См/см для образцов с  $\text{pH} = 8.88$  и  $1.04 \cdot 10^{-5}$  См/см для образцов с  $\text{pH} = 3.11$  и, как отмечалось выше, не зависят от поляризационного и измерительного напряжений. В отличие от проводимости зёрен, межзёренная проводимость существенно зависит от поляризующего напряжения. На этом эффекте могут быть основаны управляющие элементы, сопротивлением которых можно управлять поляризу-

ющим или переменным напряжением определённой частоты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследований протонированных титанатов калия, обладающих сравнительно высокой проводимостью при низких температурах [1]. Одним из возможных применений ППТК является использование его в гибридных накопителях энергии, работающих в условиях Крайнего Севера.

Проведенные исследования выявили эффект снижения тангенса диэлектрических потерь и зависимости межзёренной проводимости от постоянного поляризующего и измерительного переменного напряжений. Определены максимальные проводимости объёмов зёрен, рассчитанные с помощью программы Zview, равные  $2.6 \cdot 10^{-5}$  См/см для образцов с  $\text{pH} = 8.88$  и  $1.04 \cdot 10^{-5}$  См/см для образцов с  $\text{pH} = 3.11$ . Установлено, что проводимость объёма зёрен не зависит от поляризационного и измерительного напряжений, в то время как проводимость межзёренных границ нелинейно зависит от поляризационного и измерительного напряжений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Максимова Л. А., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М. Твёрдый протон – проводящий керамический электролит для накопителей энергии // *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 4. С. 197–205. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>
2. Aguilar-González M. Á., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by  $\text{SiO}_2$  doped potassium titanate // *Materials Science and Engineering* : B. 2010. Vol. 174, № 1–3. P. 105–113. <https://www.doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.057>
3. Телегина О. С., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Компан М. Е., Слепцов В. В., Горшков Н. В., Ковынева Н. Н., Ковнев А. В. Характер проводимости в аморфном полтитанате калия // *Электрохимическая энергетика*. 2015. Т. 15, № 1. С. 23–28.
4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied  $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  molar ratios // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065. <https://www.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>
5. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_{3-x}\%$   $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  lead-free ceramics // *Ferroelectrics*. 2019. Vol. 551, № 1. P. 152–177. <https://www.doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>
6. Cruz-Manzo S., Greenwood P., Chen R. An Impedance Model for EIS Analysis of Nickel Metal Hydride Batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. 2017. Vol. 164, № 7. P. A1446–A1453. <https://www.doi.org/10.1149/2.0431707jes>
7. Oven R. AC impedance of poled glass during de-poling // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 315. P. 14–18. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.018>

REFERENCES

1. Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorohovskij A. V., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M. Solid proton-conducting ceramic electrolyte for energy storage. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>
2. Aguilar-González M. Á., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO<sub>2</sub> doped potassium titanate. *Materials Science and Engineering : B*, 2010, vol. 174, no. 1–3, pp. 105–113. <https://www.doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.057>
3. Telegina O. S., Goffman V. G., Gorohovskij A. V., Kompan M. E., Slepov V. V., Gorshkov N. V., Kovynova N. N., Kovnev A. V. Charakter provodimosti v amorfnom polititanate kaliya. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 23–28 (in Russian).
4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O molar ratios. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065. <https://www.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>
5. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3-x</sub>% (K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics. *Ferroelectrics*, 2019, vol. 551, no. 1, pp. 152–177. <https://www.doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>
6. Cruz-Manzo S., Greenwood P., Chen R. An Impedance Model for EIS Analysis of Nickel Metal Hydride Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, vol. 164, no. 7, pp. A1446–A1453. <https://www.doi.org/10.1149/2.0431707jes>
7. Oven R. AC impedance of poled glass during de-poling. *Solid State Ionics*, 2018, vol. 315, pp. 14–18. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.018>

---

Поступила в редакцию 21.02.2022; одобрена после рецензирования 14.03.2022; принята к публикации 21.03.2022  
The article was submitted 21.02.2022; approved after reviewing 14.03.2022; accepted for publication 21.03.2022

## **ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ, публикующих статьи в журнале «Электрохимическая энергетика»**

### **1. Общие положения**

**1.1.** Научный журнал «Электрохимическая энергетика» выходит 4 раза в год и публикует на русском и английском языках работы авторов независимо от их гражданства и ведомственной принадлежности. К публикации в журнале принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, оформленных в виде полных статей, кратких сообщений, обзоры (по согласованию с редакцией), а также рецензии, хронику, информационные сообщения и Personalia. Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, к рассмотрению не принимаются.

**1.2.** Статья должна быть написана сжато, аккуратно оформлена и тщательно отредактирована. Не допускается искусственное разбиение материала одной статьи на несколько меньших по объему публикаций, а также дублирование одних и тех же данных в таблицах, на схемах и рисунках. Полные статьи принимаются на 20 страницах и содержат до 6 рисунков, краткие сообщения – на 8 страницах и до 4 рисунков.

**1.3.** Для публикации статьи авторам необходимо представить в редакцию следующие материалы и документы:

- 1) направление от организации (для граждан России);
- 2) экспертное заключение о возможности открытого опубликования (для граждан России);
- 3) подписанный всеми авторами текст статьи, включая УДК, аннотацию и ключевые слова на русском и английском языках, таблицы, рисунки и подписи к ним на русском и английском языках; инициалы и фамилии авторов, а также название статьи на английском языке;
- 4) сведения об авторах: имя, отчество, фамилия на русском и английском языках, должность, ученая степень и научное звание, ORCID, служебные адреса и телефоны, телефаксы и адреса электронной почты с указанием автора, ответственного за переписку с редакцией; сокращенное название учреждения недопустимо;
- 5) файлы всех представляемых материалов отправляются по электронной почте в адрес редакции;

**1.4.** В течение недели со дня поступления рукописи в редакцию журнала авторам направляется уведомление о ее получении с указанием даты поступления и регистрационного номера статьи.

**1.5.** Все статьи перед направлением на рецензирование проходят проверку на плагиат, которая осуществляется редколлегией журнала в системе проверки текстовых заимствований РУКОНТекст (<https://text.rucont.ru/>).

**1.6.** Статьи, направляемые в редакцию, подвергаются рецензированию и в случае положительной рецензии – научному и контрольному редактированию.

**1.7.** Статья, направленная автору на доработку, должна быть возвращена в исправленном виде вместе с ее первоначальным вариантом в максимально короткие сроки. К переработанной рукописи необходимо приложить письмо от авторов, содержащее ответы на все замечания и поясняющее все изменения, сделанные в статье. Статья, задержанная на срок более двух месяцев или требующая повторной переработки, рассматривается как вновь поступившая.

В публикуемой статье приводятся первоначальная дата поступления рукописи в редакцию и дата принятия рукописи после переработки.

**1.8.** Авторы сохраняют права на публикацию без каких-либо ограничений (см. *Лицензионный договор* на сайте журнала <https://energetica.sgu.ru>).

**1.9.** Плата за публикацию рукописей не взимается.

## 2. Структура публикаций

На первой странице должны быть напечатаны на русском языке: индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилии авторов, полное официальное название учреждения и его почтовый адрес с индексом, ученая степень, научное звание, должность автора, e-mail автора для переписки, ORCID, аннотация, ключевые слова, благодарности и источники финансирования. Затем те же сведения приводятся на английском языке. Далее идет текст статьи, список литературы, References, дата поступления материала в редакцию. Например:

Научная статья  
УДК 544.6.076.32

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИНОНОВ, АНТРАХИНОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

**И. А. Казаринов<sup>1</sup>✉, П. Г. Никоноров<sup>2</sup>, Н. М. Талаловская<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
имени Н. Г. Чернышевского*

*Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83*

<sup>2</sup>*Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической  
химии и биотехнологий*

*Россия, 410005, г. Саратов, ул. Б. Садовая, д. 239*

**Казаринов Иван Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, kazarinovia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

**Никоноров Петр Геннадьевич**, кандидат химических наук, начальник лаборатории химической физики, nikonovpvg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3707-0136>

**Талаловская Наталья Михайловна**, управляющий директор, man.dir@sarnii.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0619-470X>

**Аннотация.** Практический интерес к проточным редокс-батареям возник в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием альтернативной энергетики (солнечной, ветровой) и регулированием пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях. Оказалось, что крупномасштабные накопители энергии для компенсации колебаний выработки энергии солнцем и ветром, при производстве электромобилей и систем обеспечения электроэнергией крупных домохозяйств выгоднее реализовывать на проточных редокс-батареях. Методом циклической вольтамперометрии проведено изучение электрохимического поведения некоторых перспективных органических систем на основе хинона, антрахинона и их аналогов для использования в качестве редокс-систем проточных батарей.

**Ключевые слова:** проточные редокс-батареи, органические редокс-системы, хиноны, антрахиноны

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации (тема № 10.3040.2022).

Article

### **Electrochemical properties of quinones, anthraquinones and their derivatives**

**I. A. Kazarinov<sup>1</sup>✉, P. G. Nikonov<sup>2</sup>, N. M. Talalovskaya<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Saratov State University  
83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

<sup>2</sup>Research Institute of Organic, Inorganic Chemistry Technologies and Biotechnology  
239 B. Sadovaya St., Saratov 410005, Russia

**Ivan A. Kazarinov**, kazarinovia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

**Peter G. Nikonorov**, nikonorovpg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3707-0136>

**Natalia M. Talalovskaya**, man.dir@sarnii.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0619-470X>

**Abstract.** Practical interest in redox flow batteries has arisen in recent decades as a result of intensive development in the field of alternative energy (such as solar and wind) and the control of peak loads in industrial electrical networks. It turned out that large-scale energy storage systems used to compensate fluctuations in the process of solar and wind generation of energy in the production of electric vehicles and power supply systems for large households, are more profitable when working on redox flow batteries. Therefore, in this work, the electrochemical behavior of some promising organic systems based on quinone, anthraquinone and their analogs to be used as redox systems of flow batteries was studied using the method of cyclic voltammetry.

**Keywords:** redox flow batteries, organic redox systems, quinones, anthraquinones

**Acknowledgements.** This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (topic No. 10.3040.2022).

#### ТЕКСТ СТАТЬИ

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

#### REFERENCES

Поступила в редакцию 21.02.2022

The article was submitted 21.02.2022

Редколлегия рекомендует авторам структурировать представляемый материал, используя подзаголовки: ВВЕДЕНИЕ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ, ЗАКЛЮЧЕНИЕ, СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

### 3. Требования к оформлению статьи

**3.1.** Текст статьи должен быть набран шрифтом Times New Roman Cyr, основной текст – размер шрифта – 14, второстепенный текст – 12 (таблицы, подрисуночные подписи, сноски, приложения и т. п.), через 1.5 интервала, поля не менее 2.5 см, латинские буквы – курсивом, буквы греческого алфавита – прямые. Все страницы, включая таблицы, рисунки, список литературы, следует пронумеровать. При подготовке рукописи следует соблюдать единообразие терминов, а также единообразие в обозначениях, системах единиц измерения, номенклатуре. Нужно, по мере возможности, избегать сокращений, кроме общеупотребительных, и если все-таки используются сокращения, то они должны быть расшифрованы в тексте при их первом упоминании.

**3.2.** Основной текст статьи должен быть представлен в формате Microsoft Word с точным указанием версии редактора.

**3.3.** Заглавие должно четко отражать содержание статьи (не более 15 слов).

**3.4.** Между инициалами и фамилией всегда ставится пробел: А. А. Иванов. Не используйте более одного пробела между словами и знак табуляции вместо отступа в первой строке абзаца. Десятичные цифры набираются только через точку, а не через запятую (0.10, а не 0,10). В тексте на русском языке используются только угловые кавычки («»), на английском – лапки (“”).

**3.5.** Все физические величины должны быть даны в Международной системе СИ. Размерности отделяются от цифры пробелом (10 кПа), кроме градусов, процентов, промилле: 10°,

10°C, 10%, 10‰. При перечислении, а также в числовых интервалах размерность приводится лишь для последнего числа (1–10°C, 1–10°).

Разрешаются лишь общепринятые сокращения – названия мер, физических, химических и математических величин и терминов и т.п. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных. Сокращения из нескольких слов разделяются пробелами (760 мм рт. ст.), за исключением самых общеупотребительных: и т.д., и т.п., с.ш. (северная широта), в.д. (восточная долгота).

**3.6.** При подготовке растровых изображений желательно использовать форматы TIFF, PNG, JPEG, для векторных графических объектов EPS, PDF, CDR, WMF. Графики и диаграммы Microsoft Excel желательно помещать в документы Microsoft Word с внедрением книги. Желательно также продублировать графики Microsoft Excel отдельными файлами. Если графики или диаграммы готовятся в других программах, например, Origin Pro, то желательно их также помещать с внедрением и дублировать отдельными файлами. Допускается использовать встроенную в Microsoft Word графику и автофигуры.

**3.7.** При подготовке файлов в формате JPEG желательно придерживаться следующих требований:

- для сканирования штриховых рисунков – 300 dpi (точек на дюйм);
- для сканирования полутоновых рисунков и фотографий – не менее 200 dpi.

**3.8.** Таблицы являются частью текста и не должны создаваться как графические объекты. Заголовок таблицы дается на русском и английском языках.

**3.9.** Каждая таблица должна иметь тематический заголовок.

**3.10.** Уравнения, рисунки, таблицы и ссылки на литературу нумеруются в порядке их упоминания в тексте.

**3.11.** Формат рисунка должен обеспечивать ясность передачи всех деталей. Обозначения осей координат и все надписи на рисунках даются на английском языке; размерность величин на осях координат обычно указывается через запятую (например,  $U$ ,  $V$ ;  $I$ ,  $\mu\text{A}$ ;  $t$ ,  $s$ ). Подписи должны быть самодостаточной, без апелляции к тексту и представлена на русском и английском языках. Рисунки располагают после первой ссылки на них в тексте.

**3.12.** Ссылка на использованную литературу дается в тексте цифрой в квадратных скобках. В списке литературы ссылки располагаются в порядке цитирования. Если ссылка на литературу есть в таблице или подписи к рисунку, ей дается порядковый номер, соответствующий расположению данного материала в тексте статьи. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

**3.13.** Химические и математические формулы и символы в тексте должны быть представлены четко и ясно. Необходимо избегать громоздких обозначений, применяя, например, дробные показатели степени вместо корней, а также  $\exp$  – для экспоненциальной зависимости. Химические соединения следует нумеровать римскими цифрами, математические уравнения – арабскими. Десятичные доли в цифрах отделяются точкой.

Химические формулы и номенклатура должны быть лишены двусмысленности.

**3.14.** Требования к аннотациям.

- Оптимальный объем 500–600 знаков.
- Аннотация не должна содержать сложные формулы, ссылки на библиографический список, по содержанию повторять название статьи, быть насыщена общими словами, не излагающими сути исследования.
- Аннотация должна отражать краткое содержание статьи, сохраняя структуру статьи, – введение, цели и задачи, методы исследования, результаты, заключение (выводы).



Качественный перевод аннотации на английский язык позволяет:

- зарубежному ученому ознакомиться с содержанием статьи и определить интерес к ней независимо от языка статьи и наличия возможности прочитать ее полный текст;
- преодолеть языковой барьер ученому, не владеющему русским языком;
- повысить вероятность цитирования статьи зарубежными коллегами.

#### 4. Список литературы и References

**Список литературы** следует оформлять в соответствии с ГОСТ Р7.0.5-2008 «Библиографическая ссылка» и ГОСТ Р7.0.7-2021 «Статьи в журналах и сборниках». В библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте.

В библиографии иностранных работ должно сохраняться оригинальное написание, принятое в данном языке.

Работы одного и того же автора приводятся в хронологическом порядке.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Все процитированные в статье работы должны быть указаны в списке литературы. В списке литературы инициалы ставятся после фамилий авторов и разделяются пробелами между собой и набираются курсивом: *Иванов А. А., Ivanov A. A.* Том, номер журнала и т.п. разделяются между собой и отделяются от соответствующих цифр пробелами: Т. 1, № 1. С. 30, или Vol. 1, № 1. P. 30. Для обозначения номера употребляется знак «№», а не буква N.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Все процитированные в статье работы должны быть указаны в списке литературы. В списке литературы инициалы ставятся после фамилий авторов и разделяются пробелами между собой и набираются курсивом: *Иванов А. А., Ivanov A. A.* Том, номер журнала и т.п. разделяются между собой и отделяются от соответствующих цифр пробелами: Т. 1, № 1. С. 30, или Vol. 1, № 1. P. 30. Для обозначения номера употребляется знак «№», а не буква N.

**References** для русскоязычных источников:

- если существует переводная версия статьи (книги), то следует представить именно ее;
- если переводной версии не существует, то используется транслитерация (<http://translit.ru>, вариант LC), в квадратных скобках обязательно представляется перевод на английский язык названия книги, после описания добавляется язык публикации (in Russian);
- если публикация имеет doi, то согласно ГОСТу его обязательно надо указывать;
- при переводе кириллической ссылки место издания и название издательства следует указывать полностью.

#### Примеры оформления библиографического списка в References

**Образец описания книги (монографии, учебного пособия, сборника):**

Nikol'skii B. N., Grigorov O. N., Pozin M. E. *Spravochnik khimika : v 6 t.* [Chemist's Handbook : in 6 vols.]. Leningrad, Chimiya, Leningradskoe otdelenie Publ., 1966, vol. 5. 976 p. (in Russian).

Khomskaja E. A., Kazarinov I. A., Semykin A. V., Gorbacheva N. F. *Makrokinetika gazovyh tsiklov v germetichnykh akkumuljatorakh* [Macrokinetics of Gas Cycles in Sealed Batteries]. Saratov, Izdatel'stvo Saratovskogo universiteta, 2008. 132 p. (in Russian).

Rand D. A. J., Moseley P. T., Garche J., Parker C. D., eds. *Valve-regulated Lead-Acid Batteries*. Amsterdam, Oxford, 2004. 600 p.

*Metrologiya. Teoriya izmerenij : uchebnoe posobie dlya bakalavriata i magistratury. Pod red. V. K. Zhukova* [Zhukov V. K., ed. Metrology. Measurement Theory : Textbook for Undergraduate and Graduate Programs]. Moscow, Yurayt Publ., 2019. 414 p. (in Russian).

**Образец описания переводной книги:**

Tuchin V. V. *Tissue Optics, Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis*. Society of Photo Optical, 2015. 988 p. (Russ. ed. : Tuchin V. V. *Optika biologicheskikh tkanei : Metody rasseyaniya sveta v meditsinskoj diagnostike*. Moscow, OOO Izdatel'skaya firma "Fiziko-matematicheskaya literatura", 2013. 812 p.).

Если можно выявить оригинал, по которому был сделан перевод книги, то лучше описать его как основное название, вместо переводного.

**Образец описания составных частей монографий и сборников:**

Iogansen A. V. Infrared Spectroscopy and Spectral Determination of Hydrogen Bond Energy. In: N. D. Sokolov, ed. *Vodorodnaia sviaz'* [Hydrogen Bond]. Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 112–155 (in Russian).

**Образец описания журнальной статьи:**

Yakovleva E. V., Yakovlev A. V., Krasnov V. V., Tseluikin V. N., Mostovoy A. S., Kuramina N. Y., Brudnik S. V. Electrochemical nanostructuring of graphite for application in chemical current sources. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 45–54 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>

Obama B. The irreversible momentum of clean energy. *Science*, 2017, vol. 355, pp. 126–129. <https://www.doi.org/10.1126/science.aam6284>

**Статья из электронного журнала:**

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B. P. Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. *Journal of Computer-Mediated Communication*, 1999, vol. 5, no. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol5/issue2/> (accessed 28 April 2011).

**Образец описания статьи из продолжающегося издания:**

Astakhov M. V., Tagantsev T. V. Experimental study of the strength of joints "steel-composite". *Trudy MGTU "Matematicheskoe modelirovanie slozhnykh tekhnicheskikh sistem"* [Proc. of the Bauman MSTU "Mathematical Modeling of Complex Technical Systems"], 2006, no. 593, pp. 125–130 (in Russian).

Soloveichik G. L. Regenerative Fuel Cells for Energy Storage. *Proceedings of the IEEE*, 2014, vol. 102, no. 6, pp. 964–975.

**Образец описания материалов конференций:**

Volkov I. Yu., Fomin A. V., Mayskov D. I., Zaletov I. S., Skripal An. V., Sagaidachnyi A. A. Possibilities of photoplethysmographic visualization of peripheral hemodynamics in the low-frequency range. *Metody komp'yuternoj diagnostiki v biologii i meditsine-2021: Sbornik statei Vserossiiskoi shkoly-seminara. Pod red. An. V. Skripalia* [An. V. Skripal, ed. *Methods of Computer Diagnostics in Biology and Medicine-2021: Collection of articles of the All-Russian school-seminar*]. Saratov, Izd-vo "Saratovskii istochnik", 2021, pp. 107–110 (in Russian).

Usmanov T. S., Gusmanov A. A., Mullagalin I. Z., Muhametshina R. Yu., Chervyakova A. N., Sveshnikov A. V. Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing. *Trudy 6-go Mezhdunarodnogo Simpoziuma "Novye resursoberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi"* [Proc. 6th Int. Symp. "New Energy Saving Subsoil Technologies and the Increasing of the Oil and Gas Impact"]. Moscow, 2007, pp. 267–272 (in Russian).

**Описание диссертации и автореферата диссертации:**

Kireew V. A. *Amphibian and Reptiles of the Kalmykia*. Thesis Diss. Cand. Sci. (Biol.). Kiev, 1982. 20 p. (in Russian).

Kireew V. A. *Amphibian and Reptiles of the Kalmykia*. Diss. Cand. Sci. (Biol.). Kiev, 1982. 236 p. (in Russian).

Burashnikova M. M. *Sealed Lead Acid Battery: Functional Materials and Macrokinetics of Gas Cycles*. Thesis Diss. Dr. Sci. (Chem.). Moscow, 2018. 44 p. (in Russian).

Burashnikova M. M. *Sealed Lead Acid Battery: Functional Materials and Macrokinetics of Gas Cycles*. Diss. Dr. Sci. (Chem.). Moscow, 2018. 283 p. (in Russian).

**Образец описания электронной публикации в Интернете:**

Pleguezuelos J. M. Culebra bastarda – Malpolon monspessulanus (Hermann, 1804). In: L. M. Carrascal, A. Salvador, eds. *Enciclopedia Virtual de los Vertebrados Españoles*. Madrid, Museo Nacional de Ciencias Naturales, 2003. Available at: <http://www.vertebradosibericos.org/reptiles/malmon.html> (accessed 30 May 2008).

*Pravila tsitirovaniya istochnikov* (Rules for the Citing of Sources). Available at: <http://www.scribd.com/doc/1034528/> (accessed 7 February 2011) (in Russia).

После электронного адреса в круглых скобках приводят сведения о дате обращения к электронном сетевому ресурсу с указанием числа, месяца, года.

**Образец описание ГОСТа:**

*State Standard 8.586.5–2005. Method of Measurement. Measurement of Flow Rate and Volume of Liquids and Gases by Means of Orifice Devices*. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 10 p. (in Russian).

**Образец описания патента:**

Palkin M. V. *Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia* [The Way to Orient on the Roll of Aircraft With Optical Homing Head]. Patent RF, no. 2280590, 2006 (in Russian).

**5. Порядок рецензирования рукописей, представляемых для публикации в журнале**

**5.1.** Статья принимается к рассмотрению только при условии, что она соответствует требованиям к авторским оригиналам статей (материалов) журнала.

**5.2.** Научные статьи, поступившие в редакцию, проходят через институт рецензирования. Тип рецензирования: одностороннее слепое.

Формы рецензирования статей:

- внутренняя (рецензирование рукописей статей членами редакционного совета);
- внешняя (направление на рецензирование рукописей статей ведущим специалистам в соответствующей отрасли).

Ответственный секретарь определяет соответствие статьи профилю журнала, требованиям к оформлению и направляет ее на рецензирование специалисту, доктору или кандидату наук, имеющему наиболее близкую к теме статьи научную специализацию.

Рецензентом может быть член редсовета, либо внешний рецензент.

Все рецензенты являются признанными специалистами в области, которой посвящена рецензируемая работа, и имеют в течение последних трех лет публикации по соответствующей тематике.

**5.3.** Рецензент должен рассмотреть направленную статью в течение четырех недель с момента получения и направить в редакцию (по e-mail, почте) мотивированный отказ от рецензирования или рецензию.

В рецензии должны быть освещены следующие вопросы:

- соответствует ли содержание статьи заявленной в названии теме;
- насколько статья соответствует современным достижениям научно-теоретической мысли;
- доступна ли статья читателям, на которых она рассчитана, с точки зрения языка, стиля, расположения материала и пр.;
- целесообразна ли публикация статьи с учетом ранее выпущенной по данному вопросу литературы;
- в чем конкретно заключаются положительные стороны, а также недостатки статьи, какие исправления и дополнения должны быть внесены автором;
- вывод о возможности опубликования данной рукописи в журнале: «рекомендуется», «рекомендуется с учетом исправления отмеченных рецензентом недостатков» или «не рекомендуется» для публикации в журнале.

**5.4.** После получения рецензий принимается решение об опубликовании или отказе в опубликовании статьи.

Если статья может быть опубликована после доработки – даются рекомендации по доработке; если статья не принимается к опубликованию – указываются причины такого решения.

В случае отклонения статьи от публикации редакция направляет автору мотивированный отказ.

Статья, не рекомендованная рецензентом к публикации, к повторному рассмотрению не принимается. Текст отрицательной рецензии направляется автору по электронной почте, факсом или обычной почтой.

Наличие положительной рецензии не является достаточным основанием для публикации статьи. Окончательное решение о целесообразности публикации принимается главным редактором.

После принятия решения о допуске статьи к публикации ответственный секретарь информирует об этом автора, после чего автор оформляет лицензионный договор. Образец договора можно скачать на сайте журнала (<https://energetica.sgu.ru>) в разделе «Для авторов».

**5.5.** Оригиналы рецензий хранятся в редакции журнала не менее пяти лет. Отклоненные редколлегией статьи авторам не возвращаются.

*Редколлегия обращает внимание авторов на то, что несоблюдение приведенных выше правил может задержать публикацию материала*

## СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛА за 2021 г., том 21

## № 1

*Истомина А. С., Бушкова О. В.*

Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов.

Часть 3. Проводящие полимеры ..... 3

*Прохоров И. Ю.*

Дифференциальная электрохимическая импедансная спектроскопия

полимерных протонных электролитов ..... 21

*Попова С. С., Хуссейн Али Хуссейн, Ольшанская Л. Н., Арзамасцев С. В.*

Элементный состав поверхностных слоев, формирующихся на титане, при катодной обработке в хитозансодержащих водно-диметилсульфоксидных растворах фосфат-молибдатного электролита ..... 32

## № 2

*Годяева М. В., Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Олискевич В. В., Остроумов И. Г.*

Проточные батареи на основе органических редокс-систем

для крупномасштабного хранения электрической энергии ..... 59

*Десятов А. В., Асеев А. В., Чайка М. Ю., Емец В. В., Беседин В. В., Крюков А. Ю., Морозов А. Н., Булавина Е. В., Денисенко А. В., Шибанов Н. А.*

Катодный материал на основе  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  и активированного угля для гибридных накопителей энергии ..... 86

*Колосницын Д. В., Саввина А. А., Храмцова Л. А., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С.*

Моделирование и оценка зарядового состояния литий-серного аккумулятора с помощью нейронно-нечёткой сети ..... 96

*Коротков В. А., Шпекина В. И., Соловьева Н. Д.*

Влияние ультразвука на зародышеобразование при электроосаждении диоксида свинца на никелевую подложку ..... 108

## № 3

*Кулова Т. Л., Скундин А. М.*

Роль винилкарбоната в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах ..... 117

*Григорьева В. А., Бурашникова М. М.*

Изучение электрохимических свойств углеродных материалов

для отрицательного электрода гибридного суперконденсатора с кислотным электролитом ..... 132

<i>Кулова Т. Л., Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М.</i> Влияние связующего на характеристики положительных электродов литий-серных аккумуляторов .....	151
<i>Чернявина В. В., Бережная А. Г., Лепёшкин И. О., Дышловая Я. А.</i> Композитные электроды С/МnO <sub>2</sub> для электрохимических конденсаторов на водном электролите .....	156
<i>Гатаюнова И. М.</i> The influence of impurities of the transition metals Fe, Ni, and Co on hydrolysis kinetics of BH <sub>4</sub> <sup>-</sup> ions in alkaline solutions [Гатаюнова И. М. Влияние примесей переходных металлов Fe, Ni и Co на кинетику гидролиза BH <sub>4</sub> <sup>-</sup> -ионов в щелочных растворах] .....	164
МИХАИЛ БОРИСОВИЧ ШАПОТ (к девяностолетию со дня рождения) .....	171

№ 4

<i>Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Годяева М. В., Олискевич В. В., Никоноров П. Г., Талаловская Н. М., Абрамов А. Ю.</i> Электрохимические свойства хинонов, антрахинонов и их производных .....	177
<i>Шпекина В. И., Коротков В. А., Соловьева Н. Д.</i> Электроосаждение диоксида свинца на титановую подложку .....	191
<i>Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Максимова Л. А., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М.</i> Твердый протон – проводящий керамический электролит для накопителей энергии .....	197
<i>Брудник С. В., Яковлева Е. В., Горшков Н. В., Артюхов Д. И., Яковлев А. В.</i> Электродный материал на основе многослойного оксида графена для химических источников тока .....	206
<i>Казаринов И. А.</i> Рецензия на книгу: Macro, Micro, and Nano-Biosensors: Potential Applications and Possible Limitation / eds. Mahendra Rai, Anatoly Reshetilov, Yulia Plekhanova, Avinash P. Ingle .....	216
XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», г. Уфа, 20–24 сентября 2021 г. ....	219
Содержание журнала за 2021 г. ....	221
Авторский указатель тома 21, 2021 г. ....	225

## TABLE OF CONTENT. 2021, volume 21

## № 1

*Istomina A. S., Bushkova O. V.*

Polymer binders for the electrodes of lithium batteries. Part 3. Conductive polymers .... 3

*Prokhorov I. Yu.*

Differential electrochemical impedance spectroscopy of the polymer proton electrolytes ..... 21

*Popova S. S., Hussein Ali Hussein, Olshanskaya L. N., Arzamastsev S. V.*

Elemental composition of the surface layers formed on titanium at the cathodic treatment in chitosan-containing aqueous-dimethyl sulfoxide solutions of phosphate-molybdate electrolyte ..... 32

## № 2

*Godyaeva M. V., Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Olishevich V. V., Ostroumov I. G.*

Flow batteries based on organic redox-systems for large-scale electric energy storage ... 59

*Desyatov A. V., Aseev A. V., Chaika M. Yu., Emets V. V., Besedin V. V., Kryukov A. Yu., Morozov A. N., Bulavina E. V., Denisenko A. V., Shibyanov N. A.*Cathode material based on  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  and activated carbon for hybrid energy storage ..... 86*Kolosnitsyn D. V., Savvina A. A., Khramtsova L. A., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S.*

Simulation and estimation of lithium-sulfur battery charge state using fuzzy neural network ..... 96

*Korotkov V. A., Shpekina V. I., Solovyova N. D.*

The influence of ultrasound on nucleation in electrodeposition of lead dioxide on a nickel substrate ..... 108

## № 3

*Kulova T. L., Skundin A. M.*

The role of vinylene carbonate in functioning of lithium-ion and sodium-ion batteries ... 117

*Grigor'yeva V. A., Burashnikova M. M.*

Study of the electrochemical properties of carbon materials for the negative electrode of a hybrid supercondenser with acid electrolyte ..... 132

*Kulova T. L., Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M.*

The binder influence on the performance of positive electrodes of lithium-sulfur batteries ..... 151

<i>Chernyavina V. V., Berezhnaya A. G., Lepeschkin I. O., Dyshlovaya Ya. A.</i> Composite C/MnO <sub>2</sub> electrodes for electrochemical capacitors based on water electrolyte .....	156
<i>Gamayunova I. M.</i> The influence of impurities of the transition metals Fe, Ni, and Co on hydrolysis kinetics of BH <sub>4</sub> <sup>-</sup> ions in alkaline solutions .....	164
Mikhail Borisovich Shapot 90 <sup>th</sup> Anniversary .....	171

№ 4

<i>Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Godyaeva M. V., Olishevich V. V., Nikanorov P. G., Talalovskaya N. M., Abramov A. Yu.</i> Electrochemical properties of quinones, anthraquinones and their derivatives – potential redox-systems for flow batteries .....	177
<i>Shpekina V. I., Korotkov V. A., Solovyova N. D.</i> Electrodeposition of lead dioxide on titanium substrate .....	191
<i>Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M.</i> Solid proton-conducting ceramic electrolyte for energy storage units .....	197
<i>Brudnik S. V., Yakovleva E. V., Gorshkov N. V., Artyukhov D. I., Yakovlev A. V.</i> Electrode material based on multilayer graphene oxide for chemical current sources .... Mahendra Rai, Anatoly Reshetilov, Yulia Plekhanova, Avinash P. Ingle, editors. Macro, Micro, and Nano-Biosensors: Potential Applications and Possible Limitation	206
<i>Kazarinov I. A.</i> Book review: Mahendra Rai, Anatoly Reshetilov, Yulia Plekhanova, Avinash P. Ingle, editors. Macro, Micro, and Nano-Biosensors: Potential Applications and Possible Limitation .....	216
XVI International Conference “Topical problems of energy conversation in lithium electrochemical systems”, Ufa, September 20–24, 2021 .....	219
Table of contents .....	223
Authors of the volume 21, 2021 .....	226



**АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 21, 2021 г.**

- Абрамов А. Ю. № 4, с. 177  
 Арзамасцев С. В. № 1, с. 32  
 Артюхов Д. И. № 4, с. 206  
 Асеев А. В. № 2, с. 86
- Байняшев А. М. № 4, с. 197  
 Бережная А. Г. № 3, с. 156  
 Беседин В. В. № 2, с. 86  
 Брудник С. В. № 4, с. 206  
 Булавина Е. В. № 2, с. 86  
 Бурашникова М. М. № 3, с. 132  
 Бушкова О. В. № 1, с. 3
- Викулова М. А. № 4, с. 197  
 Воронков Д. Е. № 2, с. 59; № 4, с. 177
- Гамаюнова И. М. № 3, с. 164  
 Годяева М. В. № 2, с. 59; № 4, с. 177  
 Гороховский А. В. № 4, с. 197  
 Горшков Н. В. № 4, с. 197, 206  
 Гоффман В. Г. № 4, с. 197  
 Григорьева В. А. № 3, с. 132
- Денисенко А. В. № 2, с. 86  
 Десятков А. В. № 2, с. 86  
 Дышловая Я. А. № 3, с. 156
- Емец В. В. № 2, с. 86
- Истомина А. С. № 1, с. 3
- Казаринов И. А. № 2, с. 59; № 4, с. 177, 216  
 Карасева Е. В. № 2, с. 96  
 Колосницын В. С. № 2, с. 96  
 Колосницын Д. В. № 2, с. 96  
 Коротков В. А. № 2, с. 108; № 4, с. 191  
 Крюков А. Ю. № 2, с. 86
- Кузьмина Е. В. № 2, с. 96  
 Кулова Т. Л. № 3, с. 117, 151
- Лепёшкин И. О. № 3, с. 156  
 Ли С. А. № 3, с. 151
- Макарова А. Д. № 4, с. 197  
 Максимова Л. А. № 4, с. 197  
 Морозов А. Н. № 2, с. 86
- Никоноров П. Г. № 4, с. 177
- Олискевич В. В. № 2, с. 59; № 4, с. 177  
 Ольшанская Л. Н. № 1, с. 32  
 Остроумов И. Г. № 2, с. 59
- Попова С. С. № 1, с. 32  
 Прохоров И. Ю. № 1, с. 21
- Рыжикова Е. В. № 3, с. 151
- Саввина А. А. № 2, с. 96  
 Скундин А. М. № 3, с. 117, 151  
 Соловьева Н. Д. № 2, с. 108; № 4, с. 191
- Талаловская Н. М. № 4, с. 177  
 Третьяченко Е. В. № 4, с. 197
- Храмцова Л. А. № 2, с. 96  
 Хуссейн Али Хуссейн № 1, с. 32
- Чайка М. Ю. № 2, с. 86  
 Чернявина В. В. № 3, с. 156
- Шибанов Н. А. № 2, с. 86  
 Шпекина В. И. № 2, с. 108; № 4, с. 191
- Яковлев А. В. № 4, с. 206  
 Яковлева Е. В. № 4, с. 206

**AUTHORS OF THE VOLUME 21, 2021**

- Abramov A. Yu. № 4, p. 177  
 Artyukhov D. I. № 4, p. 206  
 Arzamastsev S. V. № 1, p. 32  
 Aseev A. V. № 2, p. 86
- Bainyashev A. M. № 4, p. 197  
 Berezhnaya A. G. № 3, p. 156  
 Besedin V. V. № 2, p. 86  
 Brudnik S. V. № 4, p. 206  
 Bulavina E. V. № 2, p. 86  
 Burashnikova M. M. № 3, p. 132  
 Bushkova O. V. № 1, p. 3
- Chaika M. Yu. № 2, p. 86  
 Chernyavina V. V. № 3, p. 156
- Denisenko A. V. № 2, p. 86  
 Desyatov A. V. № 2, p. 86
- Emets V. V. № 2, p. 86
- Gamayunova I. M. № 3, p. 164  
 Godyaeva M. V. № 2, p. 59; № 4, p. 177  
 Goffman V. G. № 4, p. 197  
 Gorokhovskiy A. V. № 4, p. 197  
 Gorshkov N. V. № 4, p. 197; 206  
 Grigor'yeva V. A. № 3, p. 132
- Hussein Ali Hussein № 1, p. 32
- Istomina A. S. № 1, p. 3
- Karaseva E. V. № 2, p. 96  
 Kazarinov I. A. № 2, p. 59; № 4, p. 177,  
 216  
 Khramtsova L. A. № 2, p. 96  
 Kolosnitsyn D. V. № 2, p. 96
- Kolosnitsyn V. S. № 2, p. 96  
 Korotkov V. A. № 2, p. 108; № 4, p. 191  
 Kryukov A. Yu. № 2, p. 86  
 Kulova T. L. № 3, p. 117, 151  
 Kuzmina E. V. № 2, p. 96
- Lepeschkin I. O. № 3, p. 156  
 Li S. A. № 3, p. 151
- Makarova A. D. № 4, p. 197  
 Maksimova L. A. № 4, p. 197  
 Morozov A. N. № 2, p. 86
- Nikanorov P. G. № 4, p. 177
- Oliskevich V. V. № 2, p. 59; № 4, p. 177  
 Olshanskaya L. N. № 1, p. 32  
 Ostroumov I. G. № 2, p. 59
- Popova S. S. № 1, p. 32  
 Prokhorov I. Yu. № 1, p. 21
- Ryzhikova E. V. № 3, p. 151
- Savvina A. A. № 2, p. 96  
 Shibyanov N. A. № 2, p. 86  
 Shpekina V. I. № 2, p. 108; № 4, p. 191  
 Skundin A. M. № 3, p. 117, 151  
 Solovyova N. D. № 2, p. 108; № 4, p. 191
- Talalovskaya N. M. № 4, p. 177  
 Tretyachenko E. V. № 4, p. 197
- Vikulova M. A. № 4, p. 197  
 Voronkov D. E. № 2, p. 59; № 4, p. 177
- Yakovleva E. V. № 4, p. 206  
 Yakovlev A. V. № 4, p. 206

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

---

Учредители:

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

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

Некоммерческая организация Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»  
129626, г. Москва, Мытищинская 3-я ул., д. 16

---

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

---

Подписной индекс издания 20844. Подписку на печатные издания можно оформить в Интернет-каталогах «Пресса России» ([www.pressa-rf.ru](http://www.pressa-rf.ru)), «Пресса по подписке» ([www.aks.ru](http://www.aks.ru)) и ГК «Урал-Пресс» ([ural-press.ru](http://ural-press.ru)). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе ([energetica.sgu.ru](http://energetica.sgu.ru))

---

Подписано в печать 23.03.22. Подписано в свет 31.03.22. Формат 60 × 84/8.  
Усл. печ. л. 6.75 (7.25). Тираж 70. Заказ 17-Т.

---

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 2 0 0 1