

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

2021

ТОМ 21 № 3

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

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 21 № 3 2021

Основан в 2001 г.
Выходит 4 раза в год

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 21 no. 3 2021

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, 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, 2021
© Национальный исследовательский
университет «МЭИ», 2021
© Национальная ассоциация производителей
источников тока «РУСБАТ», 2021

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: 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (технические науки, химические науки), 02.00.05 Электрохимия (химические науки), 02.00.04 Физическая химия (химические науки)).
Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

СОДЕРЖАНИЕ

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**

*Кулова Т. Л., Ли С. А., Рыжикова Е. В.,
Скундин А. М.*
Влияние связующего на характеристики
положительных электродов литий-
серных аккумуляторов **151**

*Чернявина В. В., Бережная А. Г.,
Лепёшкин И. О., Дышловая Я. А.*
Композитные электроды С/МnO₂
для электрохимических конденсаторов
на водном электролите **156**

Gamayunova I. M.
The influence of impurities of the transition
metals Fe, Ni, and Co on hydrolysis kinetics
of BH_4^- ions in alkaline solutions
[Гамаюнова И. М. Влияние примесей
переходных металлов Fe, Ni и Co
на кинетику гидролиза BH_4^- -ионов
в щелочных растворах] **164**

ХРОНИКА

МИХАИЛ БОРИСОВИЧ ШАПOT
(к девяностолетию со дня рождения) **171**

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 оформления рукописей статей, условия подпис-
ки, а также содержание каждого номера с краткими
аннотациями статей на русском и английском языках

CONTENTS

<i>Kulova T. L., Skundin A. M.</i> The role of vinylene carbonate in functioning of lithium-ion and sodium-ion batteries	117	<i>Chernyavina V. V., Berezhnaya A. G., Lepeschkin I. O., Dyshlovaya Ya. A.</i> Composite C/MnO ₂ electrodes for electrochemical capacitors based on water electrolyte	156
<i>Grigor'yeva V. A., Burashnikova M. M.</i> Study of the electrochemical properties of carbon materials for the negative electrode of a hybrid supercondenser with acid electrolyte	132	<i>Gamayunova I. M.</i> The influence of impurities of the transition metals Fe, Ni, and Co on hydrolysis kinetics of BH ₄ ⁻ ions in alkaline solutions	164
<i>Kulova T. L., Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M.</i> The binder influence on the performance of positive electrodes of lithium-sulfur batteries	151	<hr/> CHRONICLE <hr/>	
		MIKHAIL BORISOVICH SHAPOT 90 th Anniversary	171

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

The electronic version of the journal available at:
<https://energetica.sgu.ru/>

It contains general information: detailed submission
instructions, subscription conditions, tables of contents
with abstracts in Russian and English

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 117–131

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 117–131

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-117-131>

Обзорная статья

УДК 544.65+621.355.9

РОЛЬ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА В ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин[✉]

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4*

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, заведующая лабораторией, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Скундин Александр Мордухаевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Аннотация. Мини-обзор, посвященный влиянию добавок виниленкарбоната в электролит литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов на строение и свойства пассивных плёнок на электродах и, соответственно, на характеристики аккумуляторов. Рассмотренная литература охватывает в основном работы последних 20 лет.

Ключевые слова: виниленкарбонат, литий-ионные и натрий-ионные аккумуляторы, пассивные плёнки

Для цитирования: Кулова Т. Л., Скундин А. М. Роль виниленкарбоната в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 117–131. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-117-131>

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

Review

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

T. L. Kulova, A. M. Skundin[✉]

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia*

Tatian L. Kulova, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Alexander M. Skundin, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Abstract. The short review is devoted to the description of the effect of adding vinylene carbonate into the electrolyte of lithium-ion and sodium-ion batteries on the structure and properties of passive films on electrodes and on the behavior of batteries accordingly. The reviewed literature covers the works of the last 20 years mainly.

Keywords: vinylene carbonate, lithium-ion and sodium-ion batteries, passive films

For citation: Kulova T. L., Skundin A. M. The role of vinylene carbonate in functioning of lithium-ion and sodium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 117–131 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-117-131>

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

ВВЕДЕНИЕ

С самого начала эксплуатации литий-ионных аккумуляторов было установлено, что серьёзной проблемой являются необратимые потери ёмкости при циклировании, особенно на первом цикле и на начальных циклах вообще [1, 2]. Основным источником необратимых потерь ёмкости являются процессы восстановления электролита на отрицательном электроде, подобные процессам восстановления электролита на металлическом литиевом электроде [3]. Продукты необратимого восстановления электролита (как растворителя, так и аниона соли) могут быть газообразными (этилен, пропилен, водород), частично растворимыми в электролите (семикарбонаты, олигомеры) и нерастворимыми в электролите [4]. В последнем случае они осаждаются на поверхности электрода и образуют пассивную плёнку. Среди нерастворимых неорганических продуктов могут быть (в зависимости от природы аниона) LiF , LiCl , Li_2CO_3 , Li_2O и т. д., а среди органических – полиолефины, полипропиленоксид, органические соли лития (ROCO_2Li , $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, ROLi , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, поликарбонаты лития) и др. Эта пассивная плёнка получила название *solid electrolyte interphase* (SEI) [3–5]. Состав и структура SEI были и остаются предметом многочисленных исследований [6]. Поскольку состав SEI в значительной степени зависит от многих факторов, данные разных источников расходятся очень значительно [7]. В настоящее время общепризнано, что SEI имеет мозаичную структуру из полимерных, органических и неорганических доменов, причём она может состоять из плотного слоя, прилегающего к электроду, и рыхлого (пористого) слоя, обращённого к электролиту [8, 9]. Например, при восстановлении этиленкарбоната (ЭК) на углеродных электродах при потенциалах положительнее начала внедрения лития процесс протекает по двухэлектронному механизму с образованием в основном этилена и рыхлого слоя Li_2CO_3 . При более отрицательных потенциалах протекает одноэлектронное восстановление с обра-

зованием плотного органического слоя с повышенной проводимостью [10, 11]. Важнейшее свойство SEI – её ионная проводимость, т. е. свойства твёрдого электролита при ничтожной электронной проводимости. Это исключает контакт электролита с поверхностью электрода (к которой могут подойти только десольватированные ионы лития) и дальнейшее протекание процесса восстановления компонентов электролита. Таким образом, характеристики SEI во многом определяют необратимые потери ёмкости. Общая толщина SEI может быть от долей нанометров до десятков нанометров [12–15]. Хотя SEI образуется в основном при первом заряде аккумулятора, её рост продолжается и впоследствии и даже при хранении аккумуляторов [13, 16, 17].

Первоначально SEI рассматривалась как неизбежный атрибут электродов из металлического лития и из углеродных материалов [18]. Позже существование SEI было подтверждено для других материалов отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов и также для положительных электродов. Для пассивных плёнок на положительных электродах литий-ионных аккумуляторов закрепился термин *solid permeable interphase* (SPI) [19] или *cathode-electrolyte-interphase* (CEI) [20]. Такие плёнки являются продуктами окисления компонентов электролита и частичного окисления материалов собственно положительных электродов. Разработка натрий-ионных аккумуляторов отстаёт по времени от работ по литий-ионным аккумуляторам, и существование и роль SEI и SPI применительно к натрий-ионным аккумуляторам считаются сами собой разумеющимися. Ясно, что состав и свойства SEI зависят от природы электрода.

Огромное влияние на состав и свойства пассивных плёнок оказывают различные добавки в электролит [21, 22]. Такие добавки вводят в количестве единиц процентов. Хотя действие добавок многогранно (например, ингибирование саморазложения LiPF_6 с образованием PF_5 , защи-

та от перезаряда за счёт челночного переноса редокс-систем, защита от самовоспламенения за счёт ловушек свободных радикалов, подавление дендритообразования на отрицательном электроде, увеличение сольватации ионов соли, ингибирование коррозии токоотводов и т. д.), главную роль играет их влияние на свойства пассивных плёнок, прежде всего на свойства SEI. Номенклатура добавок, применяемых в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах, обширна [10], но наиболее важной и наиболее популярной добавкой является виниленкарбонат (ВК). Благоприятное влияние добавок ВК было обнаружено ещё при исследовании процессов обратимого осаждения металлического лития из электролитов на основе ЭК [23, 24]. Интересно, что при осаждении лития из пропиленкарбонатных электролитов на инертную подложку (никель) без образования соединений внедрения присутствие ВК оказывает вредное воздействие, снижая эффективность циклирования [25].

Виниленкарбонат (по номенклатуре ЮПАК 1,3-диоксо-2-он) – это простейший ненасыщенный эфир угольной кислоты со структурной формулой, показанной на рис. 1. Благодаря наличию двойной связи он склонен к полимеризации.

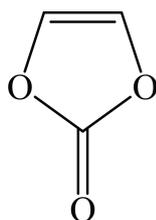


Рис. 1. Структурная формула виниленкарбоната

Fig. 1. Structural formula of vinylene carbonate

1. РОЛЬ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА В ОБРАЗОВАНИИ SEI НА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

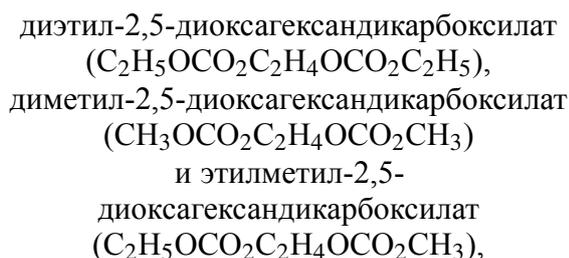
Впервые применение ВК (наряду с другими ненасыщенными легко восстанавливаемыми добавками) для снижения необратимой ёмкости первого цикла в литий-

ионном аккумуляторе с графитовым или иным кристаллическим углеродным отрицательным электродом было запатентовано в 1997 г. [26], и вскоре были исследованы электродные процессы на поверхности углерода в растворах, содержащих ВК [27–34]. (Здесь следует упомянуть также пионерские патенты [35, 36]). Исследования проводились с использованием большого арсенала методов, включая циклическую вольтамперометрию, хронопотенциометрию, электрохимическую импедансную спектроскопию, электрохимическую кварцевую микрогравиметрию, инфракрасную спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и атомную силовую микроскопию. Было установлено, что в растворах на основе ЭК добавка ВК восстанавливается на поверхности углерода при потенциалах около 1.4 В (Li⁺/Li), т. е. раньше, чем восстанавливается ЭК [32, 37, 38]. Первичным актом катодного восстановления ВК является образование анион-радикала, который вступает в реакцию полимеризации [39]. Полимерная составляющая SEI, образующейся в ходе восстановления ВК, содержит олигомер ВК, поливиниленкарбонат и даже полиацетилен [32]. Полимерные цепи могут замыкаться фрагментами молекул растворителя [40]. В ходе восстановления ВК образуются ненасыщенные комплексы дикарбонатов лития (CHOCO₂Li)₂ и дивинилендикарбоната лития (CH=CHOCO₂Li)₂, обладающие плёнокообразующими свойствами. Именно они дезактивируют поверхность углерода, на которой возможно восстановление ЭК и таким образом обеспечивают высокое качество образующихся SEI. Образуются также оксалат лития (Li₂C₂O₄), карбонат лития (Li₂CO₃), дивинилендиалкоксид лития (CH=CHOLi)₂ и карбоксилат лития RCOOLi. В работе [41] продукты восстановления ВК были идентифицированы в модельных экспериментах при восстановлении ВК нафталинидом лития (ранее было показано, что восстановление карбонатов нафталинидом лития протекает по тому же механизму, как и их восстановление литированным графитом [42]).

Авторы [15] с использованием атомной силовой микроскопии показали, что добавка ВК в электролит на основе ЭК приводит к заметному снижению толщины SEI и повышению её модуля упругости. Эти же выводы были подтверждены в работе других авторов [43]. В [44] с использованием комбинации рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и ЯМР также было показано, что уже 3%-ная добавка ВК к электролиту на основе ЭК приводит к снижению толщины SEI от 20–40 до 10–20 нм, снижению содержания алкилкарбонатов и LiF в SEI и обогащению её Li₂CO₃ и поливинилкарбонатом, что свидетельствует о снижении доли продуктов восстановления ЭК. В [45] с применением сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения было установлено, что полимерная составляющая SEI, образующаяся под влиянием ВК, сосредоточена в наружном слое SEI.

По совокупности таких факторов, как эффективность электрохимической полимеризации, растворимости получающегося полимера и его адгезии к поверхности углерода ВК имеет преимущества перед другими ненасыщенными добавками, такими как винил-этилен карбонат, аллил-этилен карбонат, винилацетат, дивиниладипинат, акрилонитрил. Добавки ВК приводят, в конечном итоге, к уменьшению газообразования при образовании SEI, снижению необратимой ёмкости и стабилизации SEI при длительном циклировании.

Особо следует отметить роль ВК в подавлении образования алкилдикарбонатов при восстановлении ЭК [46]. Алкилдикарбонаты, в частности,



приводят к очень большому сопротивлению SEI на углероде, образующейся при восстановлении ЭК [47]. Молекулы ВК в этом случае служат ловушками для алкоксидных анионов

Механизм влияния ВК на образование SEI в электролитах на основе ЭК был подтверждён в [48, 49] квантово-химическими расчётами по теории функционала плотности. Подтверждено, в частности, что ВК восстанавливается при более положительных потенциалах, чем ЭК.

Ещё нагляднее преимущества ВК проявляются в электролитах на основе пропиленкарбоната (ПК) [37, 50–53], поскольку ПК начинает восстанавливаться на углеродных электродах при менее отрицательных потенциалах, чем ЭК. Кроме того, присутствие ВК препятствует также эксфолиации графита.

Особую роль добавки ВК играют в тех случаях, когда в регулярном электролите качественная SEI не образуется. Так, в [54] описан электролит, состоящий из раствора LiPF₆ в метилдифторацетате. Замена обычного растворителя (ЭК-диметилкарбонат) на метилдифторацетат преследовала цель повысить термическую устойчивость аккумулятора. Однако в таком электролите наблюдалась большая необратимая ёмкость (кулоновская эффективность первого цикла около 65%). В таком же растворе с добавкой 3% ВК необратимая ёмкость на первом цикле была в пределах погрешности измерений. Добавки ВК оказывают благотворное действие и в других электролитах, не содержащих ЭК или ПК, в частности в электролитах на основе ионных жидкостей с некарбонатными анионами [55, 56]. В этом случае наличие ВК приводит не к изменению состава SEI (SEI в ионных жидкостях без добавок вообще не образуются), а, собственно, к образованию SEI как продукта восстановления ВК. Например, в [56] показано, что в растворе 1 М бистрифторметилсульфонимида лития (LiTFSI) в бистрифторметилсульфонимидаде 1-этил-3-метилимидазолия (EMI-TFSI) обратимого

внедрения лития в графит почти не происходит. На первом цикле обратимая ёмкость составила всего 48 мА·ч/г при необратимой ёмкости 89 мА·ч/г. На пятом цикле эти показатели снизились до 21 и 1 мА·ч/г. В том же растворе с добавкой 10% ВК обратимая ёмкость на первом цикле составила 321 мА·ч/г, а необратимая ёмкость – 26 мА·ч/г. На пятом цикле обратимая ёмкость увеличилась до 345 мА·ч/г, а необратимая ёмкость снизилась до 13 мА·ч/г. Качественно такие же результаты были получены в электролите, содержащем LiPF₆ в EMI-TFSI с добавками 2 и 5% ВК. Эти показатели красноречиво характеризуют качество SEI, образующейся при восстановлении ВК. Роль ВК в образовании качественной SEI в электролите на основе ионной жидкости была показана также в [57] на примере 1 М LiTFSI в TFSI триметил-н-гексиламмония, в [58] на примере LiTFSI в TFSI N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония и в [59] на примере TFSI 1-гексил-3-метилимидазолия.

Было установлено, что количественно влияние ВК на циклируемость графитовых электродов зависит от температуры [60]. С ростом температуры увеличивается оптимальная концентрация добавки ВК, которая обеспечивает минимальные потери необратимой ёмкости. При температурах 30, 40, 50 и 60°C оптимальная концентрация ВК составляет 0.3, 0.5, 1.3 и 1.5%. Таким образом, часто используемая в экспериментах при комнатной температуре концентрация ВК 2% не всегда оправдана. В частности, в работе [61] была продемонстрирована довольно низкая эффективность добавки ВК в концентрации 2% по отношению к саморазряду при разных температурах.

Интересный аспект влияния добавок ВК на характеристики литий-ионных аккумуляторов рассмотрен в работе [62]. Известно, что при температурах выше 55°C происходит самопроизвольное разрушение литий-марганцевой шпинели, используемой в положительных электродах, с выделением в электролит ионов Mn²⁺, которые на отрицательном электроде восстанавли-

ваются за счёт расходования интеркалированного в графит лития. Это явление приводит к значительному саморазряду аккумуляторов при повышенных температурах. В [62] показано, что в присутствии в электролите добавки 2% ВК на поверхности графитового отрицательного электрода образуется SEI, совершенно не проницаемая для ионов Mn²⁺. SEI, образованная в электролите без добавки ВК или с добавкой фторэтиленкарбоната, не препятствует проникновению ионов Mn²⁺. Результаты работы [62] по влиянию ВК противоречат результатам более раннего исследования [63], но причины этого противоречия остаются невыясненными.

2. РОЛЬ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА В ОБРАЗОВАНИИ SEI НА ДРУГИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Из неуглеродных материалов отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов наиболее популярным является кремний. Кремний обладает наибольшей теоретической удельной ёмкостью по внедрению лития, на порядок превосходящей удельную ёмкость графита. Как и для всех материалов, способных обратимо внедрять значительные количества лития, для кремния характерно огромное увеличение удельного объёма при литировании, что приводит к механическому разрушению и ухудшению электрического контакта между отдельными частицами и контакта с токоотводом. Поэтому кремний в качестве материала отрицательного электрода используется в виде тонких плёнок или в виде наноструктурных композитов. При работе электродов на основе кремния на них также образуется SEI, причём процесс образования SEI на кремнии имеет некоторые особенности по сравнению с процессом образования SEI на графите [64]. В частности, в состав SEI на кремнии всегда входят оксиды кремния. Кроме того, при циклировании кремниевых электродов образование SEI обычно не ограничивается первым или несколькими начальными циклами [65]. Как

правило, в процессе циклирования электродов на основе кремния SEI непрерывно разрушается и образуется [66–69], т. е. проявляется её динамичный характер. Состав SEI на кремнии сильно зависит от условий циклирования [70, 71]. Первое упоминание применения ВК для улучшения работы кремниевого отрицательного электрода относится к 2006 году [72, 73]. В этой работе объектом исследования были плёнки кремния толщиной 150 нм, нанесённые ионно-лучевым осаждением на медную фольгу. В стандартном электролите (LiPF_6 в смеси ЭК с диметилкарбонатом) ёмкость такого электрода на первом, пятидесятом, двухсотом и пятисотом циклах составила 54, 40, 10 и 8 $\text{мкА} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$, тогда как в том же электролите с добавкой 1% ВК ёмкость на тех же циклах составляла 65, 40, 30 и 24 $\text{мкА} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$. SEI, образованные в электролите без добавки ВК, были шероховатыми и содержали отдельные кристаллиты LiF, тогда как в электролите с добавкой ВК получались гладкие SEI без LiF. Сопротивление SEI, образованных в электролите без добавки, увеличивалось за первые 5 циклов от 450 до 1500 $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$, тогда как сопротивление SEI в электролите с добавкой ВК снизилось от 400 до 300 $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$.

В [74] убедительно показано, что присутствие 2% ВК в электролите на основе ЭК приводит к заметному изменению состава и толщины SEI на аморфных кремниевых плёнках толщиной 400 нм на медных подложках. SEI, образованная в электролите без добавок, состоит в основном из Li_2CO_3 и содержит также до нескольких процентов алкилкарбонатов, полиэтиленоксида, оксалата и фторида лития. В присутствии ВК образуется более прочная SEI на основе полимерной плёнки.

Улучшение циклируемости (снижение скорости деградации) аморфных плёнок кремния толщиной 100 и 500 нм на протяжении 500 циклов под влиянием добавки 2% ВК в стандартный этиленкарбонатный электролит было показано также в [75]. Здесь было установлено, что SEI, образован-

ная в электролите с добавкой ВК, не подвергается вышеупомянутому разрушению и залечиванию при циклировании.

В работе [69] также показано, что добавка ВК в электролит на основе ЭК способствует уменьшению толщины SEI на кремнии, повышению её сплошности и повышению модуля упругости (подобно SEI на графите). Аналогичный результат получен в [76]. Количественная оценка влияния добавок ВК на повышение модуля упругости SEI на электродах из кремния проведена в [77] теоретическими расчётами из первых принципов.

В [78] приводятся данные о влиянии добавок ВК на циклируемость электрода из наночастиц кремния в стандартном растворе на основе ЭК с диэтилкарбонатом. Было установлено, что в растворах с добавками 3 и 6% ВК заметно ослабляется растрескивание наночастиц кремния при циклировании, а в SEI обнаруживаются значительные количества карбоната лития, а также малые содержания поливинилкарбоната, алкилкарбонатов лития, LiF и $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$.

Оказалось, что SEI на кремниевых электродах, образованные в присутствии ВК, обладают повышенной термической стабильностью и обеспечивают начало теплового разгона при гораздо более повышенных температурах, чем SEI, полученные в стандартных условиях [79].

Механизм восстановления ВК (и, соответственно, состав продуктов восстановления) на литированном кремнии зависит от степени литирования, что было установлено в [80] расчётами по теории функционала плотности. При относительно небольшой степени литирования (LiSi_2 и LiSi) в результате двухэлектронного восстановления ВК с разрывом С-О связи образуются адсорбированные двухзарядные анионы винилкарбоната. При восстановлении ВК на сильно литированном кремнии $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ по четырёхэлектронному процессу образуются адсорбированные анионы карбоната и анион-радикалы $\bullet\text{OC}_2\text{H}_2\text{O}^{2-}$. Именно эти анион-

радикалы могут далее взаимодействовать с продуктами восстановления ЭК.

Добавки ВК оказывают положительное действие на циклирование электродов не только на основе чистого кремния, но и на основе композитов окисленного кремния. В работе [81] показано, что электроды из композита $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ в растворе 1 М LiPF_6 в смеси ЭК с диметилкарбонатом при циклировании с током 150 мА/г имели начальную ёмкость более 2500 мА·ч/г, но уже к 10-му циклу она снижалась до 1000 мА·ч/г, к 25-му циклу – до 250 мА·ч/г, а на 50-м цикле была менее 100 мА·ч/г. В таком же растворе с добавкой 2% ВК при токе 150 мА/г ёмкость в течении 60-ти циклов была не менее 1100 мА·ч/г, а при повышении тока до 1 А/г сохранялась на уровне 600 мА·ч/г.

Интересные данные о свойствах SEI на кремнии приведены в работе [82]. Здесь проводили сравнение результатов циклирования электрода из нановолокон кремния в стандартном электролите LP30 (1 М LiPF_6 в смеси ЭК с диметилкарбонатом) и в 1 М LiPF_6 в чистом ВК. Оказалось, что зарядные и разрядные кривые на первых циклах в обоих электролитах практически совпадают, несмотря на принципиальное различие в составе SEI. Однако при циклировании в течение 50 циклов деградация (снижение ёмкости) в электролите на основе ВК была заметно меньше, что авторы связали именно с различием в составе и свойствах SEI.

Неоднократно указывалось на возможность достижения синергетического эффекта при совместном введении ВК с другими добавками. Например, в [83] было показано, что электроды из композита кремния с графитом и разупорядоченным углеродом имеют меньшую необратимую ёмкость (т. е. лучшую циклируемость) и более высокую обратимую ёмкость, если в стандартный электролит 1 М LiPF_6 в смеси ЭК с диметилкарбонатом и этилметилкарбонатом добавлены одновременно ВК и бисоксалатоборат лития, причём этот эффект превышает эффекты от отдельного введения ВК [73]

или бисоксалатобората лития [84]. Синергический эффект при одновременном введении добавок ВК и пропаргилметансульфоната в электролиты на основе ПК и ЭК описан в [85]. SEI в электролите с двумя добавками была тоньше, чем в электролитах с любой одной добавкой.

Выше уже упоминалось, что в электролитах на основе ионных жидкостей без специальных добавок SEI на углеродных электродах вообще не образуется. Это положение справедливо и для электродов на основе кремния. Добавки ВК способствуют образованию SEI и улучшают циклирование кремниевых электродов, но всё-таки уступают в этом отношении добавкам ПК [57, 86], хотя причина этого факта остаётся неясной.

В [87, 88] показано благотворное влияние совместного введения ВК и фторэтиленкарбоната в электролит на циклирование электродов на основе кремния, но вычленивать эффекты от ВК и фторэтиленкарбоната из результатов этих работ нельзя. (Такая же ситуация описана в [89] по отношению к графитовым электродам.)

Исследования по влиянию ВК на характеристики других (кроме кремниевых) отрицательных электродов малочисленны и противоречивы. Так, в работах [90] и [91] было рассмотрено влияние ВК на обратимое внедрение лития в электроды на основе олова. В [90] объектом исследования были тонкие плёнки олова на медной подложке и было обнаружено, что в стандартном этиленкарбонатном электролите без добавок ёмкость электрода в начале циклирования была около 600 мА·ч/г, но к 40-му циклу снизилась до 300 мА·ч/г, а к 60-му циклу была уже ничтожно малой. В том же электролите с добавкой 5% ВК ёмкость на 80-м цикле была около 500 мА·ч/г. Такой значительный положительный эффект добавки ВК был объяснён образованием в этом случае более тонкой и прочной SEI. В работе [91] изучалось циклирование электрода из наночастиц олова и было обнаружено, что в присутствии добавки 10% ВК скорость падения ёмкости при циклировании была даже больше, чем

в электролите без добавок. Был сделан вывод, что в этом случае образовалась толстая SEI с большим содержанием поливинилкарбоната и повышенным сопротивлением.

В [92] убедительно показано, что добавка ВК резко снижает деградацию при циклировании электрода из нановолокон германия. В [93, 94] обнаружен аналогичный эффект по отношению к электродам на основе антимида меди. В [95] такая же добавка использована по умолчанию в электролите для циклирования электродов из сплава TiSnSb.

3. РОЛЬ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА В ОБРАЗОВАНИИ SPI НА ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Наличие пассивных плёнок на поверхности положительных электродов литий-ионных аккумуляторов было доказано экспериментально в 2001 г. [96, 97] и было показано, что их состав зависит, в первую очередь, от состава электролита. В частности, в растворах LiClO₄ в ПК основным компонентом SPI является карбонат лития, тогда как в этиленкарбонатных растворах LiPF₆ в состав SPI входят в основном соединения, содержащие фосфор, кислород и фтор. Эти выводы были подтверждены в последующих публикациях [98–100].

Уже в работе [99] было отмечено, что добавка ВК приводит к некоторому уменьшению импеданса положительных электродов. В [101] был зафиксирован противоположный эффект – рост сопротивления SPI и незначительное увеличение сопротивления переноса заряда на электроде из LiCoO₂ под влиянием добавки ВК в этиленкарбонатный электролит. Рост сопротивления SPI на электроде из LiNi_xCo_{1-x}O₂ под влиянием добавки ВК отмечен также в [102]. В [103] было показано, что SPI в этом случае обогащена поливинилкарбонатом. В то же время в работе [104] было показано, что влияние добавки ВК на сопротивление переноса заряда на электроде из LiCoO₂ зависит от содержания этой добавки в электролите. Минимальное сопротивление пере-

носа заряда было отмечено при содержании ВК 2%. Снижение содержания ВК до 0.5% или его увеличение до 6% приводило к полуторакратному повышению сопротивления переноса заряда. Но в любом случае это сопротивление было меньше, чем в опытах без добавки ВК, что противоречит данным [101].

Известно, что такие материалы положительного электрода, как литированные тройные оксиды никеля, кобальта и алюминия (или никеля, кобальта и марганца) склонны к самопроизвольному разложению с выделением CO₂, причём этот процесс сильно ускоряется при повышении температуры и смещении потенциала в положительную сторону. В [105, 106] было установлено, что в электролитах с добавкой ВК этот процесс сильно замедляется. Известно также, что при повышенных температурах LiFePO₄ подвергается коррозии с выделением ионов Fe²⁺. Интегральное снижение ёмкости при этом не слишком велико, но попадание ионов Fe²⁺ на отрицательный электрод приводит к изменениям SEI на отрицательном (в частности, графитовом) электроде и снижает кулоновскую эффективность этого электрода. В работе [107] было обнаружено, что добавки ВК к электролиту существенно снижают скорость выделения ионов Fe²⁺, что авторы объяснили изменением состава SPI на положительном электроде.

Разложение активного материала положительного электрода и сопряжённое с этим окисление электролита приводит к смещению стационарного (бестокового) потенциала таких электродов в отрицательную сторону (и, соответственно, к снижению потенциала разомкнутой цепи аккумулятора в целом) [108, 109]. В [110] показано, что добавки ВК в электролит тормозят этот процесс, причём эффект от ВК проявляется для электродов на основе LiCoO₂ намного сильнее, чем для электродов на основе Li[Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16}]O₂. Снижение скорости окисления электролита на положительных электродах под действием добавок ВК описано также в [111, 112].

По отношению к характеристикам положительных электродов был также зафиксирован синергический эффект от использования ВК в комбинации с другими добавками. В частности, в [113–115] показано, что введение в этиленкарбонатный электролит комбинации 1% ВК и 1% этиленсульфата приводит к значительному повышению кулоновской эффективности циклирования электрода на основе $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$. В [116] отмечен синергизм от совместного введения ВК и триметоксибороксина на характеристики электрода на основе LiCoO_2 . В [117] показано преимущество комбинации 1.17% винилкарбоната и 0.41% бисоксалатобората лития для работы электрода на основе литий-марганцевой шпинели $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Особого внимания заслуживает работа [118], где показано влияние ВК на характеристики положительного электрода в натрий-ионных аккумуляторах. Здесь описана система $\text{FeS}@\text{C}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ с 1М раствором NaCF_3SO_3 в диглиме в качестве электролита. Показано, что введение 5% ВК позволило значительно расширить электрохимическое окно стабильности электролита (с 3.60 до 4.15 В) за счёт повышения перенапряжения на положительном электроде. При первом заряде аккумулятора на поверхности положительного электрода образовывалась SPI в результате одновременного окисления ВК и диглима. Органическая часть этой SPI состояла в основном из пливинилкарбоната. Тот же электролит с добавкой ВК обеспечивал и надёжную работу положительного электрода из $\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из ключевых факторов, определяющих эффективность работы литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, является наличие пассивных плёнок на поверхности их электродов. Именно свойства этих плёнок определяют саморазряд и кулоновскую эффективность циклирования аккумуляторов. Генезис, структура и свойства таких плёнок остаются предметом многочисленных исследований, причём основные работы связаны с пассивными плёнками (SEI) на отрицательных электродах, хотя в последнее время всё большее внимание уделяется и положительным электродам. Структура и свойства пассивных плёнок в значительной степени зависят от состава электролита, и уже давно установлено, какое огромное влияние на свойства пассивных плёнок оказывают различные добавки в электролит. В литературе описано несколько десятков таких добавок, и среди них особое место занимает винилкарбонат, который вводится в количестве единиц процентов. Восстановление винилкарбоната на отрицательных электродах протекает по весьма сложному механизму, и в результате этого процесса на электроде образуется достаточно тонкая пассивная плёнка, в состав которой входят продукты полимеризации и которая обладает достаточной ионной проводимостью. Довольно подробно исследована роль винилкарбоната в функционировании отрицательных электродов на основе углерода и кремния, а работы по влиянию винилкарбоната на пассивные плёнки на других электродах носят фрагментарный характер.

FINANCING THE WORK

The work was carried out with financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

REFERENCES

1. G.-A. Nazri, G. Pistoia (eds.). *Lithium Batteries. Science and Technology*. Springer, 2009. 708 p.
2. Skundin A. M., Efimov O. N., Yarmolenko O. V. The state-of-the-art and prospects for the

- development of rechargeable lithium batteries. *Russian Chemical Reviews*, 2002, vol. 71, no. 4, pp. 329–346 (in Russian).
3. Peled E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, pp. 2047–2051. <https://doi.org/10.1149/1.2128859>
 4. P. B. Balbuena, Y. Wang (eds.). *Lithium-ion batteries : Solid-Electrolyte Interface*. London, Imperial College Press, 2004. 407 p.
 5. Peled E., Golodnitsky D., Ardel G. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. L208–L210. <https://doi.org/10.1149/1.1837858>
 6. Agubra V., Fergus J. Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms. *Materials*, 2013, vol. 6, pp. 1310–1325. <https://doi.org/10.3390/ma6041310>
 7. Verma P., Maire P., Novák P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 6332–6341. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>
 8. Aurbach D. Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2000, vol. 89, pp. 206–218.
 9. Yazami R. Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode. *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, pp. 87–97.
 10. Zhang S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, pp. 1379–1394. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>
 11. Zhang S., Ding M. S., Xu K., Allen J., Jow T. R. Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, vol. 4, pp. A206–A208. <https://doi.org/10.1149/1.1414946>
 12. Edström K., Herstedt M., Abraham D. P. A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 153, pp. 380–384. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.062>
 13. Yoshida T., Takahashi M., Morikawa S., Ihara C., Katsukawa H., Shiratsuchi T., Yamaki J. Degradation Mechanism and Life Prediction of Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, pp. A576–A582. <https://doi.org/10.1149/1.2162467>
 14. Allia D. R., Kötz R., Novák P., Siegenthaler H. Electrochemical SPM investigation of the solid electrolyte interphase film formed on HOPG electrodes. *Electrochem. Commun.*, 2000, vol. 2, pp. 436–440. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00056-4](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00056-4)
 15. Zhang Z., Smith K., Jervis R., Shearing P. R., Miller T. S., Brett D. J. L. Operando Electrochemical Atomic Force Microscopy of Solid-Electrolyte Interphase Formation on Graphite Anodes: The Evolution of SEI Morphology and Mechanical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, pp. 35132–35141. <https://doi.org/10.1021/acscami.0c11190>
 16. Yazami R., Reynier Y. F. Mechanism of self-discharge in graphite-lithium anode. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 1217–1223.
 17. Broussely M., Herreyre S., Biensan P., Kasztejna P., Nechev K., Staniewicz R. J. Aging mechanism in Li-ion cells and calendar life predictions. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, pp. 13–21.
 18. Agubra V. A., Fergus J. W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Sources*, 2014, vol. 268, pp. 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.024>
 19. Haregewoin A. M., Wotango A. S., Hwang B.-J. Electrolyte additives for lithium-ion battery electrodes: Progress and perspectives. *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, pp. 1955–1988. <https://doi.org/10.1039/c6ee00123h>
 20. Qian Y., Hu S., Zou X., Deng Z., Xu Y., Cao Z., Kang Y., Deng Y., Shi Q., Xu K., Deng Y. How electrolyte additives work in Li-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2019, vol. 20, pp. 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.015>
 21. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4303–4417. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
 22. Xu K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 11503–11618. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
 23. Ota H., Sakata Y., Otake Y., Shima K., Ue M., Yamaki J. Structural and Functional Analysis of Surface Film on Li Anode in Vinylene Carbonate-Containing Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, pp. A1778–A1788. <https://doi.org/10.1149/1.1798411>
 24. Ota H., Shima K., Ue M., Yamaki J. Effect of vinylene carbonate as additive to electrolyte for lithium metal anode. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.09.010>
 25. Mogi R., Inaba M., Jeong S.-K., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z. Effects of Some Organic Additives on Lithium Deposition in Propylene Carbonate. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A1578–A1583. <https://doi.org/10.1149/1.1516770>
 26. Simon B., Boeue J.-P. *Rechargeable Lithium Electrochemical Cell*. US Patent no. 5626981 (1997).
 27. Matsuoka O., Hiwara A., Omi T., Toriida M., Hayashi T., Tanaka C., Saito Y., Ishida T., Tan H., Ono S. S., Yamamoto S. Ultra-thin passivating film induced by vinylene carbonate on highly oriented pyrolytic graphite negative electrode in lithium-ion cell. *J. Power Sources*, 2002, vol. 108, pp. 128–138.
 28. Aurbach D., Gamolsky K., Markovsky B., Gofer Y., Schmidt M., Heider U. On the use of vinylene

carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 1423–1439.

29. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, pp. 1636–1640. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.137>

30. Aurbach D., Gnanaraj J. S., Geissler W., Schmidt M. Vinylene Carbonate and Li Salicylatoborate as Additives in $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ Solutions for Rechargeable Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, pp. A23–A30. <https://doi.org/10.1149/1.1631820>

31. Contestabile M., Morselli M., Paraventi R., Neat R. J. A comparative study on the effect of electrolyte/additives on the performance of ICP383562 Li-ion polymer (soft-pack) cells. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 943–947. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00292-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00292-1)

32. Ota H., Sakata Y., Inoue A., Yamaguchi S. Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layers on Graphite Anode. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, pp. A1659–A1669. <https://doi.org/10.1149/1.1785795>

33. Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I. Effects of functional electrolyte additives for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, pp. 901–907. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.089>

34. Oesten R., Heider U., Schmidt M. Advanced electrolytes. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, pp. 391–397. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00078-4)

35. Barker J., Gao F. *Carbonaceous Electrode and Compatible Electrolyte Solvent*. US Patent no. 5712059 (1998).

36. Naruse Y., Fudjita S., Omaru A. *Non-aqueous Liquid Electrolyte Secondary Cell*. US Patent no. 5714281 (1998).

37. Zhang X., Kostecki R., Richardson T. J., Pugh J. K., Ross Jr. P. N. Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, pp. A1341–A1345. <https://doi.org/10.1149/1.1415547>

38. Peled E., Golodnitsky D., Menachem C., Bar-Tow D. An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, pp. 3482–3486. <https://doi.org/10.1149/1.1838831>

39. El Ouatani L., Dedryvère R., Siret C., Biensan P., Reynaud S., Iratçabal P., Gonbeau D. The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, pp. A103–A113. <https://doi.org/10.1149/1.3029674>

40. Ahn S., Fukushima M., Nara H., Momma T., Sugimoto W., Osaka T. Effect of fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate additives on full-cell optimization of Li-ion capacitors. *Electrochem. Commun.*, 2021, vol. 122, article no. 106905. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106905>

41. Michan A. L., Parimalam B. S., Leskes M., Kerber R. N., Yoon T., Grey C. P., Lucht B. L. Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction: Understanding Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase Formation. *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 8149–8159. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02282>

42. Nie M., Chalasani D., Abraham D. P., Chen Y., Bose A., Lucht B. L. Lithium ion battery graphite solid electrolyte interphase revealed by microscopy and spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, pp. 1257–1267. <https://doi.org/10.1021/jp3118055>

43. Kitz P. G., Lacey M. J., Novák P., Berg E. J. Operando investigation of the solid electrolyte interphase mechanical and transport properties formed from vinylene carbonate and fluoroethylene carbonate. *J. Power Sources*, 2020, vol. 477, article no. 228567. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228567>

44. Nie M., Demeaux J., Young B. T., Heskett D. R., Chen Y., Bose A., Woicik J. C., Lucht B. L. Effect of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate on SEI Formation on Graphitic Anodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, pp. A7008–A7014. <https://doi.org/10.1149/2.0021513jes>

45. Lee S.-H., You H.-G., Han K.-S., Kim J., Jung I.-H., Song J.-H. A new approach to surface properties of solid electrolyte interphase on a graphite negative electrode. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.105>

46. Sasaki T., Abe T., Iriyama Y., Inaba M., Ogumi Z. Suppression of an Alkyl Dicarboxate Formation in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A2046–A2050. <https://doi.org/10.1149/1.2034517>

47. Sasaki T., Jeong S.-K., Abe T., Iriyama Y., Inaba M., Ogumi Z. Effect of an Alkyl Dicarboxate on Li-Ion Cell Performance. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A1963–A1968. <https://doi.org/10.1149/1.2008987>

48. Wang Y., Nakamura S., Tasaki K., Balbuena P. B. Theoretical Studies To Understand Surface Chemistry on Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries: How Does Vinylene Carbonate Play Its Role as an Electrolyte Additive? *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 4408–4421. <https://doi.org/10.1021/ja017073i>

49. Ushirogata K., Sodeyama K., Okuno Y., Tateyama Y. Additive Effect on Reductive Decomposition and Binding of Carbonate-Based Solvent toward Solid Electrolyte Interphase Formation in Lithium-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, pp. 11967–11974. <https://doi.org/10.1021/ja405079s>

50. Jeong S.-K., Inaba M., Mogi R., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z. Surface Film Formation on a Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries: Atomic

- Force Microscopy Study on the Effects of Film-Forming Additives in Propylene Carbonate Solutions. *Langmuir*, 2001, vol. 17, pp. 8281–8286. <https://doi.org/10.1021/la015553h>
51. Wang Y., Balbuena P. B. Theoretical Insights into the Reductive Decompositions of Propylene Carbonate and Vinylene Carbonate: Density Functional Theory Studies. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, pp. 4486–4495. <https://doi.org/10.1021/ja017073i>
52. Buqa H., Würsig A., Vetter J., Spahr M. E., Krumeich F., Novák P. SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 153, pp. 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.0363>
53. Chang C.-C., Hsu S.-H., Jung Y.-F., Yang C.-H. Vinylene carbonate and vinylene trithiocarbonate as electrolyte additives for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 9605–9611. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.058>
54. Sato K., Zhao L., Okada S., Yamaki J. LiPF₆ / methyl difluoroacetate electrolyte with vinylene carbonate additive for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 5617–5622. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.068>
55. Holzapfel M., Jost C., Novák P. Stable cycling of graphite in an ionic liquid based electrolyte. *Chem. Commun.*, 2004, iss. 18, pp. 2098–2099. <https://doi.org/10.1039/B407526A>
56. Holzapfel M., Jost C., Prodi-Schwab A., Krumeich F., Würsig A., Buqa H., Novák P. Stabilisation of lithiated graphite in an electrolyte based on ionic liquids: An electrochemical and scanning electron microscopy study. *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 1488–1498. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.030>
57. Zheng H., Jiang K., Abe T., Ogumi Z. Electrochemical intercalation of lithium into a natural graphite anode in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 2006, vol. 44, pp. 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.038>
58. Sato T., Maruo T., Marukane S., Takagi K. Ionic liquids containing carbonate solvent as electrolytes for lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 2004, vol. 138, pp. 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.027>
59. Srouf H., Rouault H., Santini C. Imidazolium Based Ionic Liquid Electrolytes for Li-Ion Secondary Batteries Based on Graphite and LiFePO₄. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. A66–A69. <https://doi.org/10.1149/2.025301jes>
60. Xiong D., Burns J. C., Smith A. J., Sinha N., Dahn J. R. A High Precision Study of the Effect of Vinylene Carbonate (VC) Additive in Li / Graphite Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, pp. A1431–A1435. <https://doi.org/10.1149/2.100112jes>
61. Sinha N. N., Burns J. C., Dahn J. R. Storage Studies on Li / Graphite Cells and the Impact of So-Called SEI-Forming Electrolyte Additives. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. A709–A714. <https://doi.org/10.1149/2.008306jes>
62. Cho I. H., Kim S.-S., Shin S. C., Choi N.-S. Effect of SEI on Capacity Losses of Spinel Lithium Manganese Oxide/Graphite Batteries Stored at 60°C. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2010, vol. 13, pp. A168–A172. <https://doi.org/10.1149/1.3481711>
63. Komaba S., Itabashi T., Ohtsuka T., Groult H., Kumagai N., Kaplan B., Yashiro H. Impact of 2-Vinylpyridine as Electrolyte Additive on Surface and Electrochemistry of Graphite for C / LiMn₂O₄ Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A937–A946. <https://doi.org/10.1149/1.1885385>
64. Shin J., Kim T.-H., Lee Y., Cho E. Key functional groups defining the formation of Si anode solid-electrolyte interphase towards high energy density Li-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2020, vol. 25, pp. 764–781. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.09.009>
65. Nie M., Abraham D. P., Chen Y., Bose A., Lucht B. L. Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, pp. 13403–13412. <https://doi.org/10.1021/jp404155y>
66. Philippe B., Dedryve M., Rensmo H., Gonbeau D., Edström K. Role of the LiPF₆ Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, pp. 394–404. <https://doi.org/10.1021/cm303399v>
67. Kulova T. L., Emetz V. V., Skundin A. M. Dynamic character of processes at storage of silicon-composite-based electrodes. *Electrochemical Energetics*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 3–9 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-1-3-9> <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-1-3-9>
68. Emetz V. V., Kulova T. L., Skundin A. M. Dynamic Behavior of Silicon-Based Electrodes at Open Circuit Conditions. *Intern. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, pp. 2754–2762. <https://doi.org/10.20964/2017.04.25>
69. Zheng J., Zheng H., Wang R., Ben L., Lu W., Chen L., Chen L., Li H. 3D visualization of inhomogeneous multi-layered structure and Young's modulus of the solid electrolyte interphase (SEI) on silicon anodes for lithium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 13229–13238. <https://doi.org/10.1039/c4cp01968g>
70. Schroder K. W., Celio H., Webb L. J., Stevenson K. J. Examining Solid Electrolyte Interphase Formation on Crystalline Silicon Electrodes: Influence of Electrochemical Preparation and Ambient Exposure Conditions. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, pp. 19737–19747. <https://doi.org/10.1021/jp307372m>
71. Yoon T., Chapman N., Seo D. M., Lucht B. L. Lithium Salt Effects on Silicon Electrode Performance and Solid Electrolyte Interphase (SEI) Structure, Role of Solution Structure on SEI Formation. *J. Electrochem.*

Soc., 2017, vol. 164, pp. A2082–A2088. <https://doi.org/10.1149/2.1421709jes>

72. Chen L., Wang K., Xie X., Xie J. Enhancing Electrochemical Performance of Silicon Film Anode by Vinylene Carbonate Electrolyte Additive. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, pp. A512–A515. <https://doi.org/10.1149/1.2338771>

73. Chen L., Wang K., Xie X., Xie J. Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, pp. 538–543. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.149>

74. Martin L., Martinez H., Ulldemolins M., Pecquenard B., Le Cras F. Evolution of the Si electrode / electrolyte interface in lithium batteries characterized by XPS and AFM techniques: The influence of vinylene carbonate additive. *Solid State Ionics*, 2012, vol. 215, pp. 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.042>

75. Ulldemolins M., Le Cras F., Pecquenard B., Phan V. P., Martin L., Martinez H. Investigation on the part played by the solid electrolyte interphase on the electrochemical performances of the silicon electrode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, vol. 206, pp. 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.095>

76. Dalavi S., Guduru P., Lucht B. L. Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. A642–A646. <https://doi.org/10.1149/2.076205jes>

77. Kamikawa Y., Amezawa K., Terada K. First-Principles Study on the Mechanical Properties of Polymers Formed by the Electrochemical Reduction of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate. *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, pp. 19937–19944. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04878>

78. Nguyen C. C., Lucht B. L. Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, pp. A1933–A1938. <https://doi.org/10.1149/2.0731412jes>

79. Profatilova I. A., Stock C., Schmitz A., Passerini S., Winter M. Enhanced thermal stability of a lithiated nano-silicon electrode by fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate. *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, pp. 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.066>

80. Martínez de la Hoz J. M., Balbuena P. B. Reduction mechanisms of additives on Si anodes of Li-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 17091–17098. <https://doi.org/10.1039/c4cp01948b>

81. Hu Y.-S., Demir-Cakan R., Titirici M.-M., Müller J.-O., Schlögl R., Antonietti M., Maier J. Superior Storage Performance of a Si@SiO_x/C Nanocomposite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, vol. 47, pp. 1645–1649. <https://doi.org/10.1002/anie.200704287>

82. Jin Y., Kneusels N. H., Marbella L. E. Castillo-Martínez E., Magusin P. C. M. M., Weatherup R. S., Jónsson E., Liu T., Paul S., Grey C. P. Understanding Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Based Electrolytes for Si Anodes in Lithium Ion Batteries with NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, vol. 140, pp. 9854–9867. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03408>

83. Li M.-Q., Qu M.-Z., He X.-Y., Yu Z.-L. Electrochemical Performance of Si / Graphite / Carbon Composite Electrode in Mixed Electrolytes Containing LiBOB and LiPF₆. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, pp. A294–A298. <https://doi.org/10.1149/1.3076196>

84. Choi N.-S., Yew K. H., Kim H., Kim S.-S., Choi W.-U. Surface layer formed on silicon thin-film electrode in lithium bis(oxalato) borate-based electrolyte. *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, pp. 404–409. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.058>

85. Abe K., Miyoshi K., Hattori T., Ushigoe Y., Yoshitake H. Functional electrolytes: Synergetic effect of electrolyte additives for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2008, vol. 184, pp. 449–455. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.037>

86. Choi N.-S., Lee Y., Kim S.-S., Shin S.-C., Kang Y.-M. Improving the electrochemical properties of graphite / LiCoO₂ cells in ionic liquid-containing electrolytes. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 2368–2371. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.063>

87. Mazouzi D., Delpuech N., Oumellal Y., Gauthier M., Cerbelaud M., Gaubicher J., Dupré N., Moreau P., Guyomard D., Roué L., Lestriez B. New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method. *J. Power Sources*, 2012, vol. 220, pp. 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.007>

88. Lindgren F., Xu C., Niedzicki L., Marcinek M., Gustafsson T., Björefors F., Edström K., Younesi R. SEI Formation and Interfacial Stability of a Si Electrode in a LiTDI-Salt Based Electrolyte with FEC and VC Additives for Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 15758–15766. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02650>

89. Gmitter A. J., Plitz I., Amatucci G. G. High Concentration Dinitrile, 3-Alkoxypropionitrile, and Linear Carbonate Electrolytes Enabled by Vinylene and Monofluoroethylene Carbonate Additives. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. A370–A379. <https://doi.org/10.1149/2.016204jes>

90. Park S., Ryu J. H., Oh S. M. Passivating Ability of Surface Film Derived from Vinylene Carbonate on Tin Negative Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, pp. A498–A503. <https://doi.org/10.1149/1.3561424>

91. Seo D. M., Nguyen C. C., Young B. T., Heskett D. R., Woicik J. C., Lucht B. L. Characterizing Solid Electrolyte Interphase on Sn Anode in Lithium Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, pp. A7091–A7095. <https://doi.org/10.1149/2.0121513jes>

92. Kennedy T., Mullane E., Geaney H., Osiak M., O'Dwyer C., Ryan K. M. High-Performance Germanium Nanowire-Based Lithium-Ion Battery Anodes Extending over 1000 Cycles Through in Situ Formation of a Continuous Porous Network. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 716–723. <https://doi.org/10.1021/nl403979s>
93. Jackson E. D., Prieto A. L. Copper Antimonide Nanowire Array Lithium Ion Anodes Stabilized by Electrolyte Additives. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 30379–30386. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08033>
94. Kraynak L. A., Schneider J. D., Prieto A. L. Exploring the Role of Vinylene Carbonate in the Passivation and Capacity Retention of Cu_2Sb Thin Film Anodes. *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, pp. 26083–26093. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04064>
95. Zhang W., Ghamouss F., Darwiche A., Monconduit L., Lemordant D., Dedryvère R., Martinez H. Surface film formation on TiSnSb electrodes: Impact of electrolyte additives. *J. Power Sources*, 2014, vol. 268, pp. 645–657. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.041>
96. Ostrovskii D., Ronci F., Scrosati B. B., Jacobsson P. A FTIR and Raman study of spontaneous reactions occurring at the $\text{LiNi}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ electrode/non-aqueous electrolyte interface. *J. Power Sources*, 2001, vol. 94, pp. 183–188.
97. Wang Y., Guo X., Greenbaum S., Liu J., Amine K. Solid Electrolyte Interphase Formation on Lithium-Ion Electrodes. A ^7Li Nuclear Magnetic Resonance Study. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, vol. 4, pp. A68–A70. <https://doi.org/10.1149/1.1368716>
98. Balasubramanian M., Lee H. S., Sun X., Yang X. Q., Moodenbaugh A. R., McBreen J., Fischer D. A., Fu Z. Formation of SEI on Cycled Lithium-Ion Battery Cathodes Soft X-Ray Absorption Study. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, vol. 5, pp. A22–A25. <https://doi.org/10.1149/1.1423802>
99. Aurbach D., Markovsky B., Rodkin A., Levi E., Cohen Y. S., Kim H.-J., Schmidt M. On the capacity fading of LiCoO_2 intercalation electrodes: The effect of cycling, storage, temperature, and surface film forming additives. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 4291–4306.
100. Edström K., Gustafsson T., Thomas J. O. The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 50, pp. 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.049>
101. Itagaki M., Kobari N., Yotsuda S., Watanabe K., Kinoshita S., Ue M. LiCoO_2 electrode / electrolyte interface of Li-ion rechargeable batteries investigated by in situ electrochemical impedance spectroscopy. *J. Power Sources*, 2005, vol. 148, pp. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.007>
102. Smart M. C., Lucht B. L., Ratnakumar B. V. Electrochemical Characteristics of MCMB and $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ Electrodes in Electrolytes with Stabilizing Additives. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, pp. A557–A568. <https://doi.org/10.1149/1.2928611>
103. Li W., Xiao A., Lucht B. L., Smart M. C., Ratnakumar B. V. Surface Analysis of Electrodes from Cells Containing Electrolytes with Stabilizing Additives Exposed to High Temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, pp. A648–A657. <https://doi.org/10.1149/1.2949507>
104. Petibon R., Henry E. C., Burns J. C., Sinha N. N., Dahn J. R. Comparative Study of Vinyl Ethylene Carbonate (VEC) and Vinylene Carbonate (VC) in LiCoO_2 /Graphite Pouch Cells Using High Precision Coulometry and Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements on Symmetric Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, pp. A66–A74. <https://doi.org/10.1149/2.030401jes>
105. Vetter J., Holzapfel M., Wuersig A., Scheifele W., Ufheil J., Novák P. In situ study on CO_2 evolution at lithium-ion battery cathodes. *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, pp. 277–281. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.087>
106. Holzapfel M., Würsig A., Scheifele W., Vetter J., Novák P. Oxygen, hydrogen, ethylene and CO_2 development in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, pp. 1156–1160. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.182>
107. Wu H.-C., Su C.-Y., Shieh D.-T., Yang M.-H., Wu N.-L. Enhanced High-Temperature Cycle Life of LiFePO_4 -Based Li-Ion Batteries by Vinylene Carbonate as Electrolyte Additive. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, pp. A537–A541. <https://doi.org/10.1149/1.2351954>
108. Sinha N. N., Smith A. J., Burns J. C., Jain G., Eberman K. W., Scott E., Gardner J. P., Dahn J. R. The Use of Elevated Temperature Storage Experiments to Learn about Parasitic Reactions in Wound LiCoO_2 / Graphite Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, pp. A1194–A1201. <https://doi.org/10.1149/2.007111jes>
109. Smith A. J., Burns J. C., Xiong D., Dahn J. R. Interpreting High Precision Coulometry Results on Li-ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, pp. A1136–A1142. <https://doi.org/10.1149/1.3625232>
110. Burns J. C., Sinha N. N., Coyle D. J., Jain G., VanElzen C. M., Lamanna W. M., Xiao A., Scott E., Gardner J. P., Dahn J. R. The Impact of Varying the Concentration of Vinylene Carbonate Electrolyte Additive in Wound Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. A85–A90. <https://doi.org/10.1149/2.028202jes>
111. Burns J. C., Jain G., Smith A. J., Eberman K. W., Scott E., Gardner J. P., Dahn J. R. Evaluation of Effects of Additives in Wound Li-Ion Cells Through High Precision Coulometry. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, pp. A255–A261. <https://doi.org/10.1149/1.3531997>
112. Burns J. C., Sinha N. N., Jain G., Ye H., VanElzen C. M., Lamanna W. M., Xiao A., Scott E., Choi J., Dahn J. R. Impedance Reducing Additives and Their Effect on Cell Performance: II. $\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{O}_6$.

J. Electrochem. Soc., 2012, vol. 159, pp. A1105–A1113. <https://doi.org/10.1149/2.078207jes>

113. Ma X., Harlow J. E., Li J., Ma L., Hall D. S., Buteau S., Genovese M., Cormier M., Dahn J. R. Hindering Rollover Failure of Li[Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}]O₂/Graphite Pouch Cells during Long-Term Cycling. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, pp. A711–A724. <https://doi.org/10.1149/2.0801904jes>

114. Harlow J. E., Ma X., Li J., Logan E., Liu Y., Zhang N., Ma L., Glazier S. L., Cormier M. M. E., Genovese M., Buteau S., Cameron A., Stark J. E., Dahn J. R. A Wide Range of Testing Results on an Excellent Lithium-Ion Cell Chemistry to be used as Benchmarks for New Battery Technologies. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, pp. A3031–A3044. <https://doi.org/10.1149/2.0981913jes>

115. Taskovic T., Thompson L. M., Eldesoky A., Lumsden M. D., Dahn J. R. Optimizing Electrolyte Additive Loadings in NMC532/Graphite Cells: Vinylene Carbonate and Ethylene Sulfate.

J. Electrochem. Soc., 2021, vol. 168, no. 1, article no. 010514. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd833>

116. Petibon R., Aiken C. P., Sinha N. N., Burns J. C., Ye H., VanElzen C. M., Jain G., Trussler S., Dahn J. R. Study of Electrolyte Additives Using Electrochemical Impedance Spectroscopy on Symmetric Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. A117–A124. <https://doi.org/10.1149/2.005302jes>

117. Duong M. V., Tran M. V., Garg A., Nguyen H. V., Huynh T. T. K., Le M. L. P. Machine learning approach in exploring the electrolyte additives effect on cycling performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode and graphite anode-based lithium-ion cell. *Int. J. Energy Res.*, 2021, vol. 45, pp. 4133–4144. <https://doi.org/10.1002/er.6074>

118. Shi J., Ding L., Wan Y., Mi L., Chen L., Yang D., Hu Y., Chen W. Achieving long-cycling sodium-ion full cells in ether-based electrolyte with vinylene carbonate additive. *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 57, pp. 650–655. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2020.10.047>

Поступила в редакцию 14.04.2021 / После рецензирования 20.05.2021 / Принята 07.08.2021
Received 14.04.2021 / Revised 20.05.2021 / Accepted: 07.08.2021

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 132–150

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 132–150

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-132-150>

Научная статья

УДК 541.136

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

В. А. Григорьева, М. М. Бурашникова[✉]

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>, boba-boba1@mail.ru

Бурашникова Марина Михайловна[✉], доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, burashnikova_mm@mail.ru

Аннотация. Исследованы электрохимические характеристики электродов на основе различных углеродных материалов: расширенный графит, нанотрубки, сажа для гибридных суперконденсаторов C/PbO₂ с кислотным электролитом. Показано, что наиболее высокие значения емкостных характеристик были получены при использовании графеновых нанотрубок TUBALL™ (ООО «ОКСиАл.ру», Новосибирск).

Ключевые слова: гибридный суперконденсатор, углеродные нанотрубки, расширенный графит, емкостные характеристики, импеданс

Для цитирования: Григорьева В. А., Бурашникова М. М. Изучение электрохимических свойств углеродных материалов для отрицательного электрода гибридного суперконденсатора с кислотным электролитом // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, no. 3. С. 132–150. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-132-150>

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

Article

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

V. A. Grigor'yeva, M. M. Burashnikova[✉]

Saratov State University
83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Valeriya A. Grigor'yeva, <https://orcid.org/0000-0002-3625-3048>, boba-boba1@mail.ru

Marina M. Burashnikova[✉], <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, burashnikova_mm@mail.ru

Abstract. Electrochemical characteristics of electrodes based on various carbon materials such as expanded graphite, nanotubes, black carbon for hybrid supercapacitors C/PbO₂ with acid electrolyte were investigated. It was shown that the highest values of the capacitive characteristics were obtained using TUBALL™ graphene nanotubes (LLC OCSiAl.ru, Novosibirsk).

Keywords: hybrid supercapacitor, carbon nanotubes, expanded graphite, capacitive characteristics, impedance

For citation: 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. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 132–150 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-132-150>

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

ВВЕДЕНИЕ

Сокращение ископаемого топлива, растущий спрос на электронные устройства для многочисленных приложений и непостоянство возобновляемых источников энергии побуждают исследователей к созданию мощных и надежных систем хранения энергии. Суперконденсаторы (СК) предлагают многообещающий альтернативный подход к удовлетворению растущих требований в мощных системах накопления энергии в целом и портативных (цифровых) электронных устройств в частности, поскольку они характеризуются высокой плотностью мощности, высокими скоростями заряда-разряда, длительной циклической стабильностью. СК могут накапливать и отдавать большое количество энергии с относительно высокими скоростями потому, что механизм накопления энергии связан с разделением зарядов, как в обычных конденсаторах, но при этом они способны заключать значительно большие ($> 10^6$) емкости за счет того, что обкладками СК принят двойной электрический слой (ДЭС). Таким образом, осуществляется комбинация чрезвычайно малого расстояния, разделяющего противоположные заряды, и очень большой площади поверхности электродов, которую можно достичь выбором высокопористого материала. Несмотря на то, что доступные сегодня суперконденсаторы демонстрируют хорошую работу, присущая традиционным суперконденсаторам изначально низкая плотность энергии ограничивает их широкое применение, побуждая исследователей разрабатывать новые типы суперконденсаторов с улучшенными характеристиками.

В связи с этим были предложены устройства, которые сочетают электрод двойнослойной емкости из СК с электродом фарадеевского типа, использующий либо быстрые окислительно-восстановительные поверхностные реакции соединений переходных металлов – «ассиметричные» СК, либо электрод батарейного типа, заключа-

ющий энергию во всем объеме активного вещества – «гибридные» устройства. Такой гибрид СК и батареи может объединить высокую удельную мощность с высокой плотностью энергии. Одним из типов таких гибридных устройств является гибридный суперконденсатор в кислотном электролите, сконструированный с использованием PbO_2 в качестве положительного электрода и активированного угля в качестве отрицательного электрода [1].

Использование водных растворов в качестве электролита задает ряд преимуществ по сравнению с суперконденсаторами с органическими электролитами. В первую очередь – это высокая ионная проводимость, что может быть полезно для достижения высокой плотности мощности [2, 3]. Также электротермическая безопасность устройств с водными электролитами будет во всех случаях выше, чем для органических электролитов [4], что очень важно в производстве электрохимических конденсаторов, так как обычно требуются высокие токи и быстрое циклирование, что, возможно, приведет к термическому, а не химическому выходу устройств из-под контроля. Помимо этого, изготовление таких устройств связано с меньшими техническими сложностями (не нужна особая атмосфера и органические растворители и т. п.) и одновременно снижаются производственные затраты, так что водные электролиты предпочтительнее органических. Недостатком водного электролита для традиционного двойнослойного (симметричного) суперконденсатора является низкое рабочее окно напряжений. Гибридное же устройство позволяет расширить это окно путем изменения перенапряжения разложения воды на фарадеевском электроде.

Емкость гибридной ячейки ограничивается емкостью двойнослойного электрода из-за его низкой плотности энергии, поэтому необходим выбор материала двойнослойного электрода, обеспечивающего наилучшие электрохимические характеристики.

При выборе активного материала для двойнослойного электрода суперконденсатора важно соблюдать следующие требования: химическая и электрохимическая стабильность в электролите, хорошая электропроводность, высокая площадь поверхности. Помимо этого, предпочтительны низкая стоимость материала и нетоксичность для возможности промышленного производства. Наиболее подходящими под названные параметры являются материалы на основе различных пористых и наноструктурированных форм углерода. Ключевыми факторами, влияющими на электрохимические характеристики материала, являются удельная поверхность, объем нанопорового пространства, распределение пор по размерам, форма и структура пор, электропроводность и присутствие поверхностных функциональных групп [5–7]. Среди них удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам являются двумя наиболее важными характеристиками материала, непосредственно определяющие емкость, так как она в основном зависит от поверхности, доступной для электролита, – так называемой «электрохимически активной площади поверхности», которая в большей степени определяется объемом и соотношением микропор (< 2 нм), в основном участвующих в формировании эффективной двойнослойной емкости, и мезопор (2 нм < 50 нм), облегчающих подвод ионов электролита к первым.

Примеры углеродных материалов, которые используются для изготовления электродов, включают активированный уголь [8–12], мезопористый углерод [13–15], углероды на основе карбидов (*carbide derived carbone, CDC*) [16–32], углеродные нанотрубки [33–41], графен [42–61].

Целью данной работы явилось исследование электрохимических свойств различных углеродных материалов и установление возможности их использования в качестве отрицательного электрода для гибридного суперконденсатора C/PbO₂ с кислотным электролитом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования и методика приготовления электродов

Объектами исследования являлись отрицательные электроды на основе углеродных порошковых материалов.

В качестве углеродных материалов были выбраны следующие формы углерода:

- аморфный углеродный продукт (сажа) углерод технический К-354 (химический завод «Хазар», Туркмения, TDS-ГОСТ 7885-86);
- расширенный графит (углерод криорасширенный «Арт-нано ГТ») и его модифицированные формы путем обработки озоном (ГТ-О₃) и диметилформамидом (ГТ-ДМФА) (ООО «Перспективные исследования и технологии, Минск, ТУ БУ 691460594.004-2017);
- нанотрубки (углерод наноструктурированный активированный «Арт-нано» НСУ «С») и его модифицированные формы путем обработки озоном («НСУ-О₃») и диметилформамидом («НСУ-ДМФА») (ООО «Перспективные исследования и технологии, Минск, ТУ БУ 690654933.001-2011);
- графеновые нанотрубки TUBALL™ (ООО «ОКСиАл.ру», Новосибирск, ТУ 20.13.21-001-91735575-2017) («УНТ»).

Для приготовления отрицательной активной массы навески углерода и связующего поливинилиденфторида марки Ф-2М (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», ТУ 2213-012-13693708-2004) в количестве 10 мас.% смешивали и добавляли растворитель диметилформамид. Для получения однородной консистенции смеси ее выдерживали в ультразвуковой ванне при 22 кГц в течение 5 мин до полной гомогенизации.

Углеродную смесь равномерным слоем наносили на предварительно обработанную поверхность подложки. Полученные электроды помещали в сушильный шкаф, нагревали до 60°C в течение 1 ч и охлаждали.

Данную операцию повторяли несколько раз до получения постоянного веса, по которому определяли массу нанесенного углеродного материала. Площадь электродов S составляла $1 \times 2 \text{ см}^2$.

В качестве подложки для нанесения отрицательной активной массы использовалась титановая сетка (Anping County Bolin Metal Wire Mesh Co., Ltd; чистота Grade 1, сетка 100 mesh). Титановую сетку перед намазкой подвергали процессам обезжиривания, травления и гидрирования.

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

Образцы электродов были изготовлены в виде флажка с геометрической поверхностью рабочей поверхности $1 \times 2 \text{ см}^2$. Электрохимические исследования проводились в растворе серной кислоты (марка «осч», $d = 1.28 \text{ г/см}^3$) 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 использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод ($E = 0.201 \text{ В}$ относительно стандартного водородного электрода).

Непосредственно перед измерением образцы выдерживались в электролите в течение 10 мин 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 углерода в активной массе электрода, г.

Гальваностатические кривые снимались для электродов при токах 1, 2, 4 и 8 мА в диапазоне потенциалов 0–1 В.

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

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

где I – ток заряда-разряда, мА; τ – время разряда, с; m_C – масса углерода в активной массе углеродного электрода, г; ΔU – 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 использовался 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 углеродных материалов

Для определения гранулометрического состава порошков использовался лазерный дифракционный анализатор размера частиц SALD-M2201 (SHIMADZU, Япония).

В табл. 1 представлены результаты гранулометрического анализа углеродных порошков. Образец «Арт-нано НСУ» – наиболее мелкодисперсный и характеризуется размером частиц в диапазоне 5–10 мкм, при этом видно, что обработка этого углеродного материала озоном и ДМФА привела к агломерации частиц до размеров 150 и 300 мкм соответственно. Углерод «Арт-нано ГТ» и его производные «ГТ-О₃», «ГТ-ДМФА», а также технический углерод

«К-354» характеризуются крупным размером частиц, и основная доля их приходится на размеры от 30 до 300 мкм. Для образца «ГТ-О₃» наблюдаются частицы с размером 1000 мкм.

Значения удельных поверхностей углеродных материалов определялись методом БЭТ с использованием анализатора сорбции газов Quantachrome NOVA (США), совмещенным с персональным компьютером со специальным программным обеспечением. Результаты представлены в табл. 2.

Из данных приведённых табл. 2, видно, что наиболее высокую удельную поверхность имеет образец углеродного материала графеновые нанотрубки TUBALL™ («УНТ»).

Изучение морфологии поверхности исследуемых электродов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (Чехия).

На рис. 1–3 представлены СЭМ-изображения морфологии поверхностей исходных образцов углеродов.

Таблица 1 / Table 1

Гранулометрический состав углеродных материалов
Granulometric composition of carbon materials

Углеродный материал	Сухой порошок		Водная суспензия	
	Диапазон размеров частиц d , мкм	Диапазон максимума размеров частиц d , мкм	Диапазон размеров частиц d , мкм	Диапазон максимума размеров частиц d , мкм
Арт-нано НСУ	3–12	6–10	10–300	30–150
НСУ-О ₃	5–300	40–80, 120–200	20–700	100–500
НСУ-ДМФА	5–150	50–100	20–700	100–500
Арт-нано ГТ	–	–	40–300	100–200
ГТ-О ₃	–	–	30–1000	35–150, 700–1000
ГТ- ДМФА	250–650	350–500	50–300	100–250
К-354	100–500	300–400	–	–

Таблица 2 / Table 2

Величины удельной поверхности порошковых углеродных материалов по БЭТ
BET specific surface area values of powdered carbon materials

Углеродный материал	Арт-нано НСУ	Арт-нано ГТ	К-354	УНТ
$S_{уд}$, $m^2 \cdot g^{-1}$	65	50	95	590

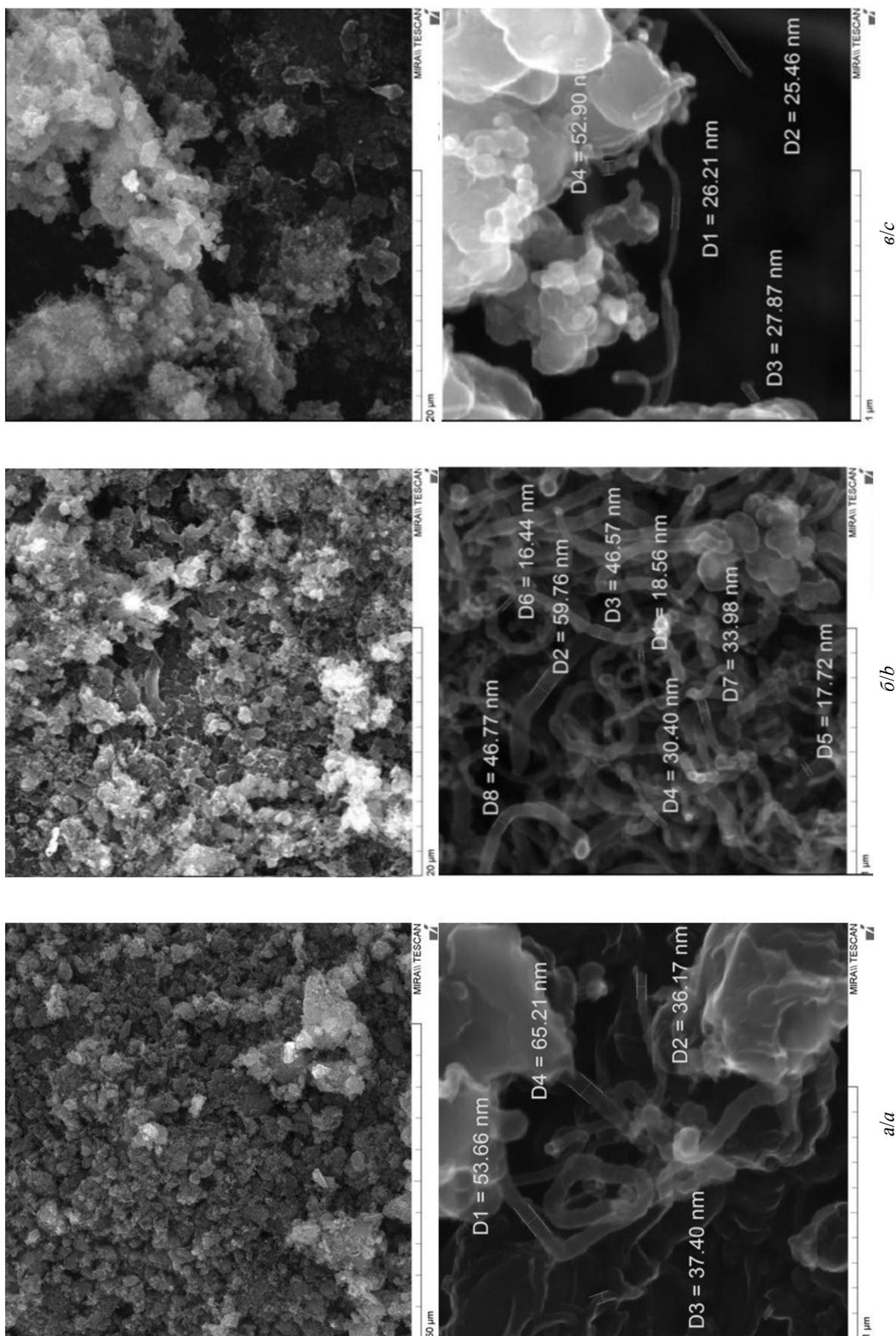


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии морфологии поверхности образцов углерода «Арт-нано НСУ» (а), «НСУ-О₃ (б), «НСУ-ДМФА» (в) (a), «НСУ-О₃ (б), «НСУ-ДМФА» (в) (b), «НСУ-О₃ (б), «НСУ-ДМФА» (в) (c)

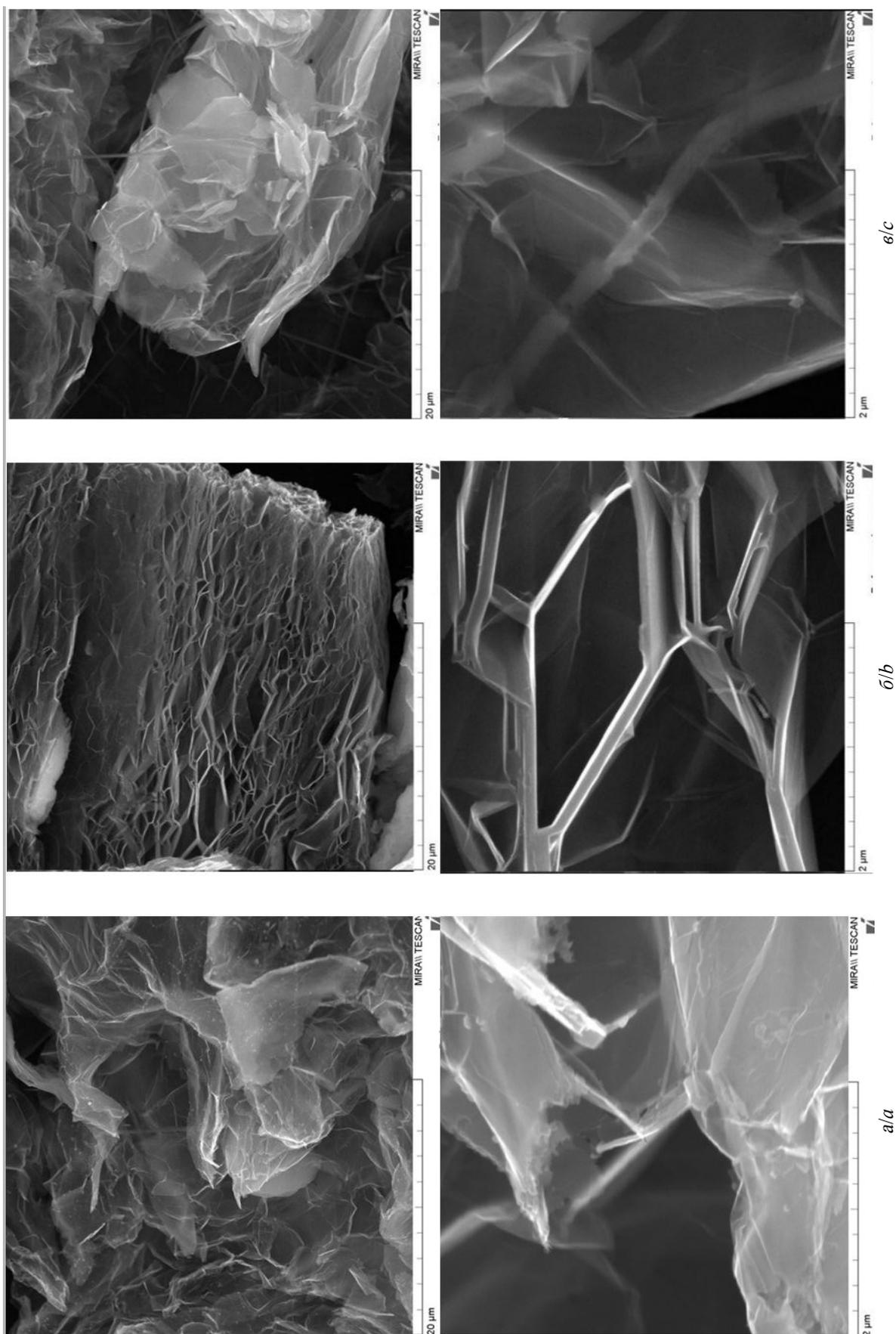


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии морфологии поверхности образцов углерода «Art-nano ГТ» (a), «ГТ-О₃» (б), «ГТ-ДМФА» (в)
Fig. 2. SEM micrographs of the surface morphology of carbon samples «Art-nano ГТ» (a), «ГТ-О₃» (b), «ГТ-DMFA» (c)

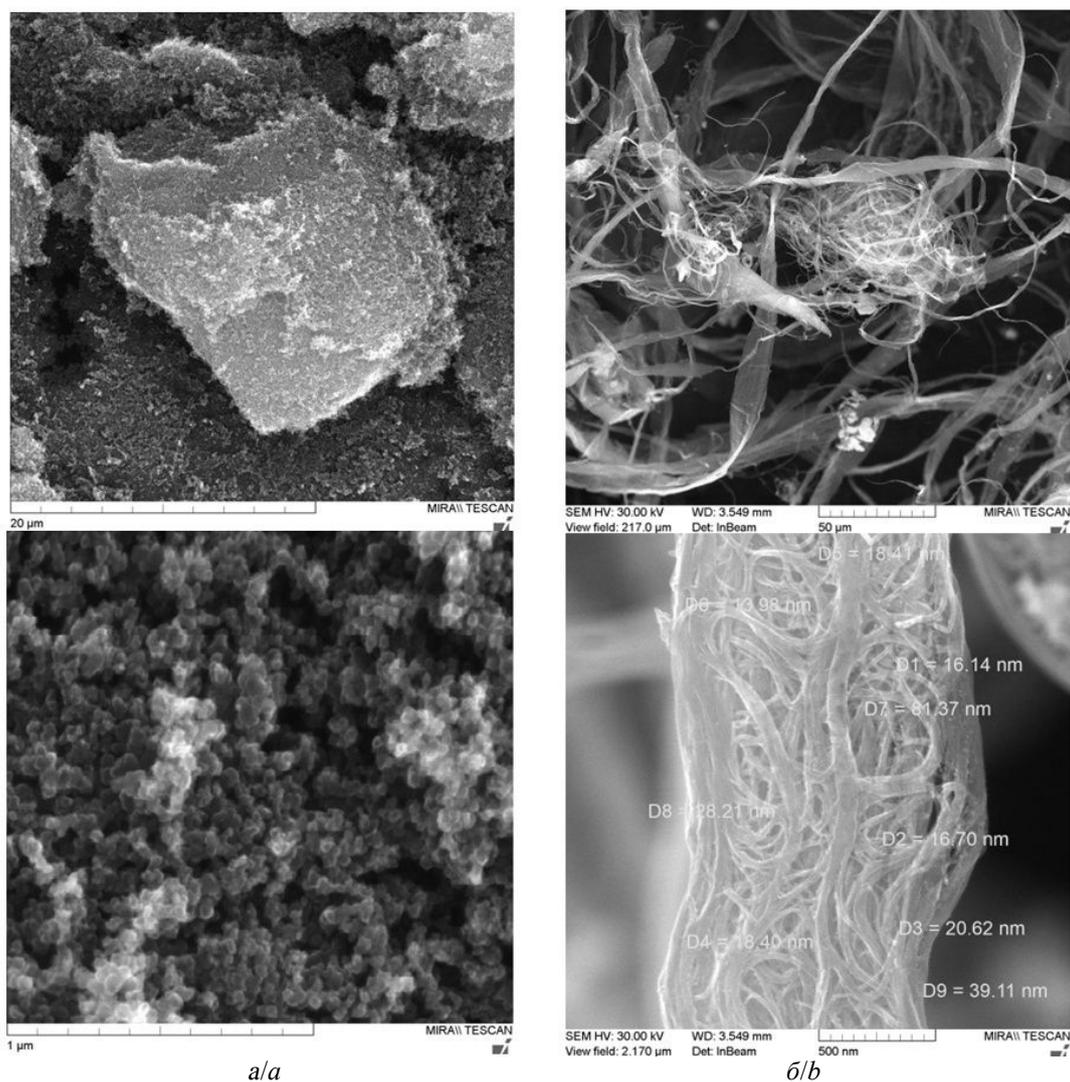


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии морфологии поверхности образцов углерода «К-354» (а), «УНТ» (б)
 Fig. 3. SEM micrographs of the surface morphology of carbon samples “K-354” (a), “CNT” (b)

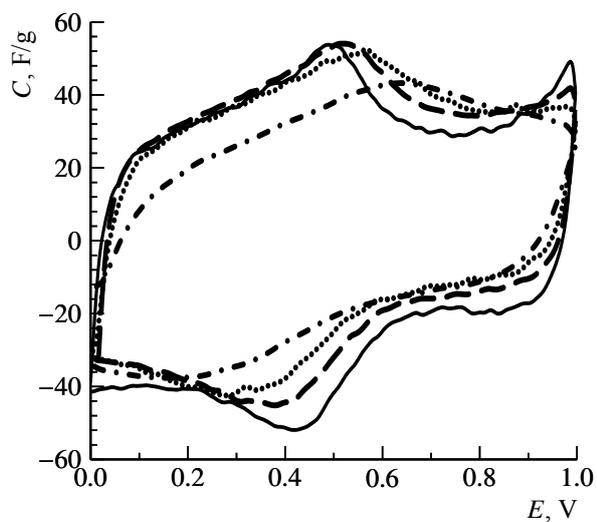
Видно, что образец «Арт-нано НСУ» и подвергнутый обработке озон и ДМФА (см. рис. 1), а также «УНТ» (см. рис. 3, б) представляют собой многостенные нанотрубки. Образцы «Арт-нано ГТ», как исходные, так и обработанные озон и ДМФА (см. рис. 2), – многослойный графен с толщиной слоя 20–30 нм. Углерод «К-354» (см. 3, а) имеет аморфную структуру.

Циклическая вольтамперометрия

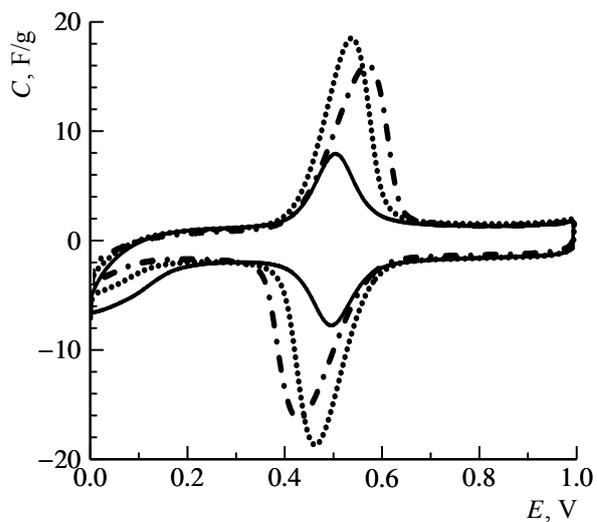
На рис. 4 представлены вольт-фарадные циклические кривые для исследуемых

электродов на основе порошковых углеродных материалов.

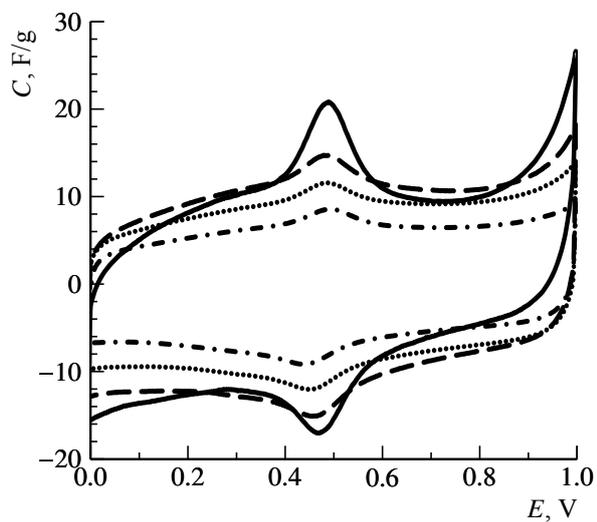
Кривые, описывающие идеальную двойнослойную емкость, должны иметь прямоугольную форму. Из всех материалов только «УНТ» (Новосибирск) (см. рис. 4, з) показал такой вид кривых. Остальные образцы обладают квазипрямоугольной формой с заметными пиками, которые говорят о протекании побочных фарадеевских реакций в активной массе, что, возможно, связано с наличием в структуре углерода поверхностных функциональных групп. Для образцов «Арт-нано ГТ» ГТ-О₃ и ГТ-ДМФА



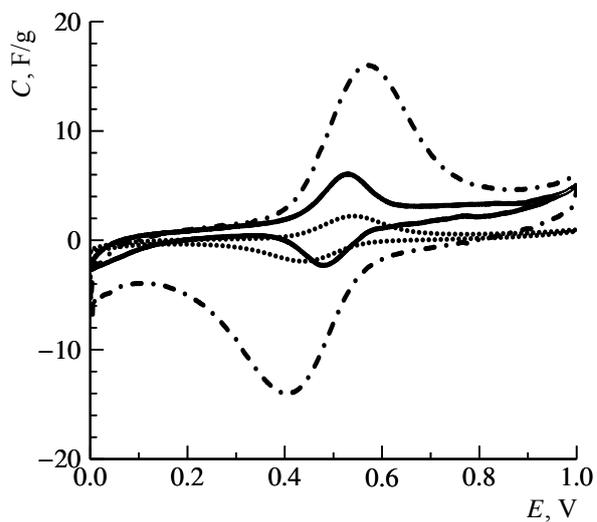
a/a



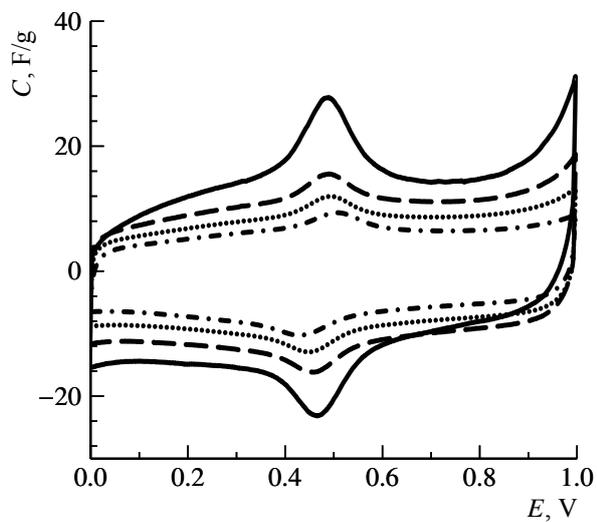
b/b



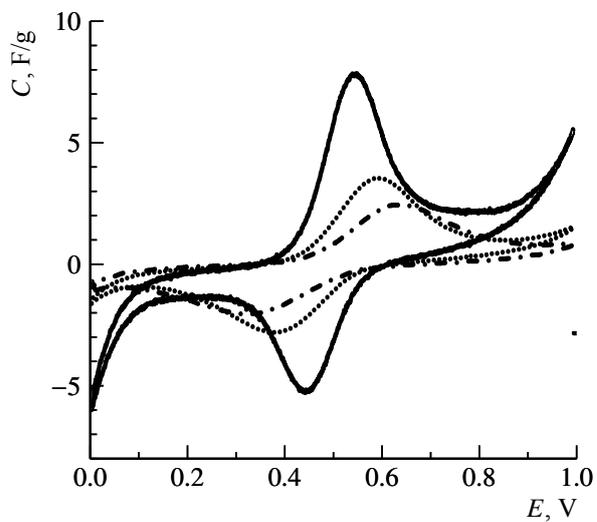
c/c



d/d



e/e



f/f

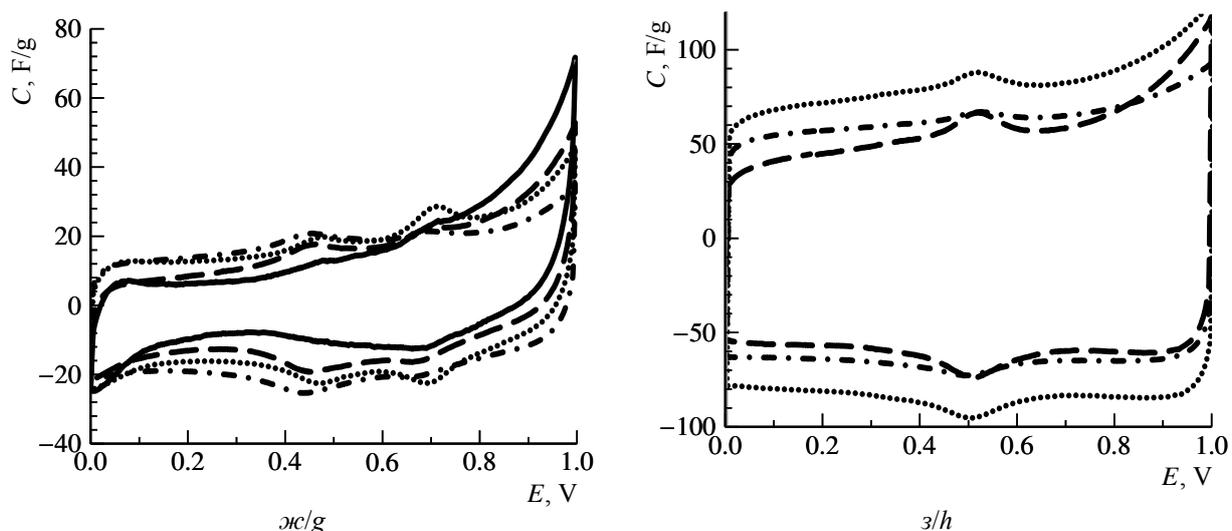


Рис. 4. Вольт-фарадные циклические кривые для электродов на основе углеродов: *a* – «Арт-нано НСУ», *б* – «Арт-нано ГТ», *в* – «НСУ-О₃», *г* – «ГТ-О₃», *д* – «НСУ-ДМФА», *е* – «ГТ-ДМФА», *жс* – «К-354», *з* – «УНТ» в 4.8 М Н₂SO₄ при скоростях развертки потенциала, мВ/с: 2 (—), 5 (---) 10 (···) и 25 (- · -)

Fig. 4. Capacitance-voltage cyclic curves for carbon-based electrodes: *a* – Art-nano NSU, *b* – Art-nano GT, *c* – NSU-O₃, *d* – GT-O₃, *e* – “NSU-DMF”, *f* – “GT-DMFA”, *g* – “К-354”, *h* – “CNT” in 4.8 М Н₂SO₄ at potential sweep rates, mV/s: 2 (—), 5 (---) 10 (···) and 25 (- · -)

(см. рис. 4, *б*, *г*, *е*) площадь, занимаемая пиками, оказывается гораздо большей по сравнению с шириной прямоугольника, что говорит о преимуществе в этих материалах псевдоемкости над емкостью ДЭС.

Возрастание тока вблизи потенциалов 0 и 1 В свидетельствует о начале электро-

лиза воды с выделением водорода и кислорода при указанных потенциалах соответственно. Это особенно заметно на кривых для образцов «К-354» (см. рис. 4, *жс*).

Из приведенных кривых были рассчитаны емкости электродов (табл. 3) в соответствии с формулой (1).

Таблица 3 / Table 3

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

Calculated values of the discharging (Q^+) and charging (Q^-) specific capacities of carbon electrodes based on powder materials, depending on the potential scan rate

Скорость развертки потенциала v , В·с ⁻¹	Удельная емкость электрода $C_{уд}$, Ф·г ⁻¹							
	0.002		0.005		0.010		0.025	
	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-
Арт-нано НСУ	45	46	35	34	30	29	25	26
НСУ-О ₃	11	11	9.2	9.1	8.1	8.0	6.0	6.0
НСУ-ДМФА	12	12	9.6	9.6	7.7	7.7	6.2	6.2
Арт-нано ГТ	2.4	2.5	–	–	1.5	1.6	1.3	1.4
ГТ-О ₃	2.3	2.0	1.1	1.5	0.7	0.9	0.6	0.6
ГТ-ДМФА	2.5	2.0	1.4	1.0	1.0	0.8	1.0	0.7
К-354	26	–	20	20	22	22	20	20
УНТ	–	–	67	67	94	94	77	77

Из полученных данных видно, что наилучшей удельной ёмкостью обладают электроды на основе «УНТ» (Новосибирск) – до $90 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ и «Арт-нано НСУ» – до $55 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$, причем обработка «НСУ» озоном и ДМФА привела к снижению емкости до $14 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$. Худшим образцом оказался «Арт-нано ГТ» и «Арт-нано ГТ», обработанные озоном и ДМФА, причем их емкость преимущественно составляет псевдоёмкость побочных реакций.

Хронопотенциометрия

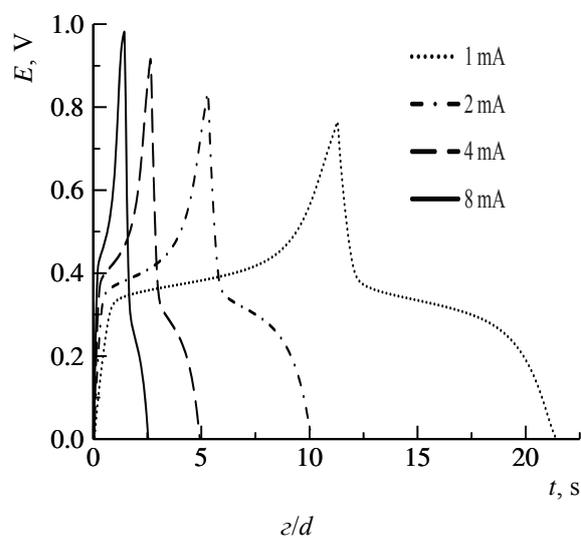
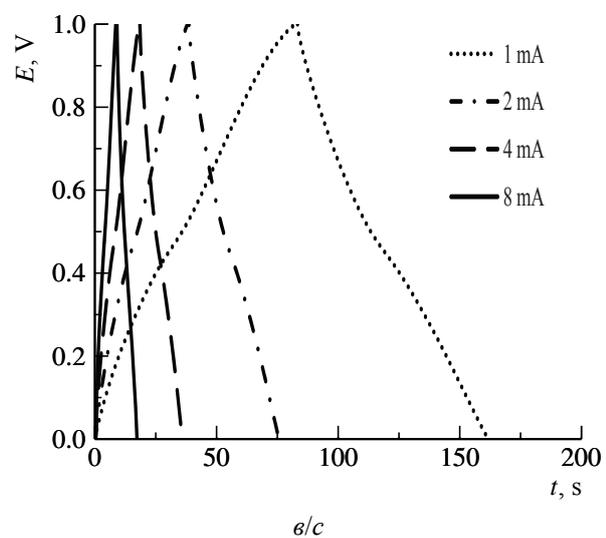
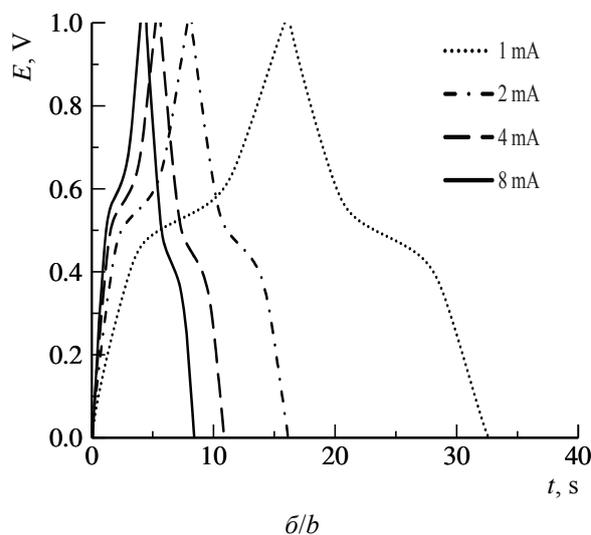
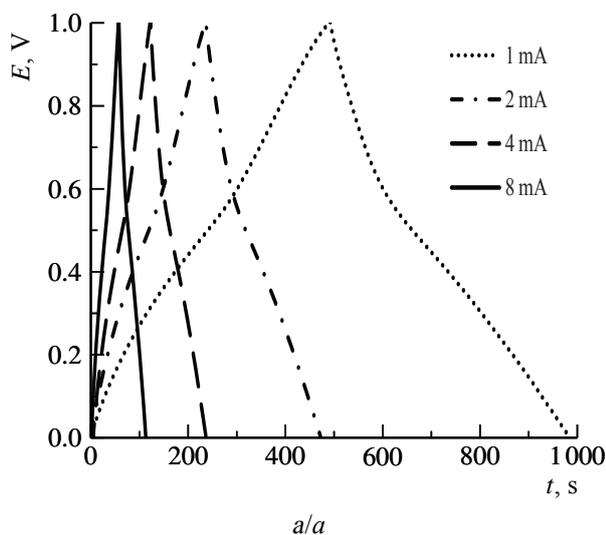
Для характеристики заряда-разряда исследуемых электродов применялся гальва-

ностатический метод. Были сняты кривые в диапазоне напряжений от 0 до 1 В с токами 1, 2, 4 и 8 мА.

На рис. 5 приведены заряд-разрядные кривые для электродов на основе исследуемых углеродных материалов.

Формы кривых для идеальной двойнослойной емкости отвечают симметричной треугольной форме. Наиболее приближены к ней кривые электрода на основе «УНТ» (Новосибирск) (рис. 5, з).

Искажение от ровной треугольной формы, характерное для остальных образцов, свидетельствует о присутствии электрохимических реакций на электродах, что экви-



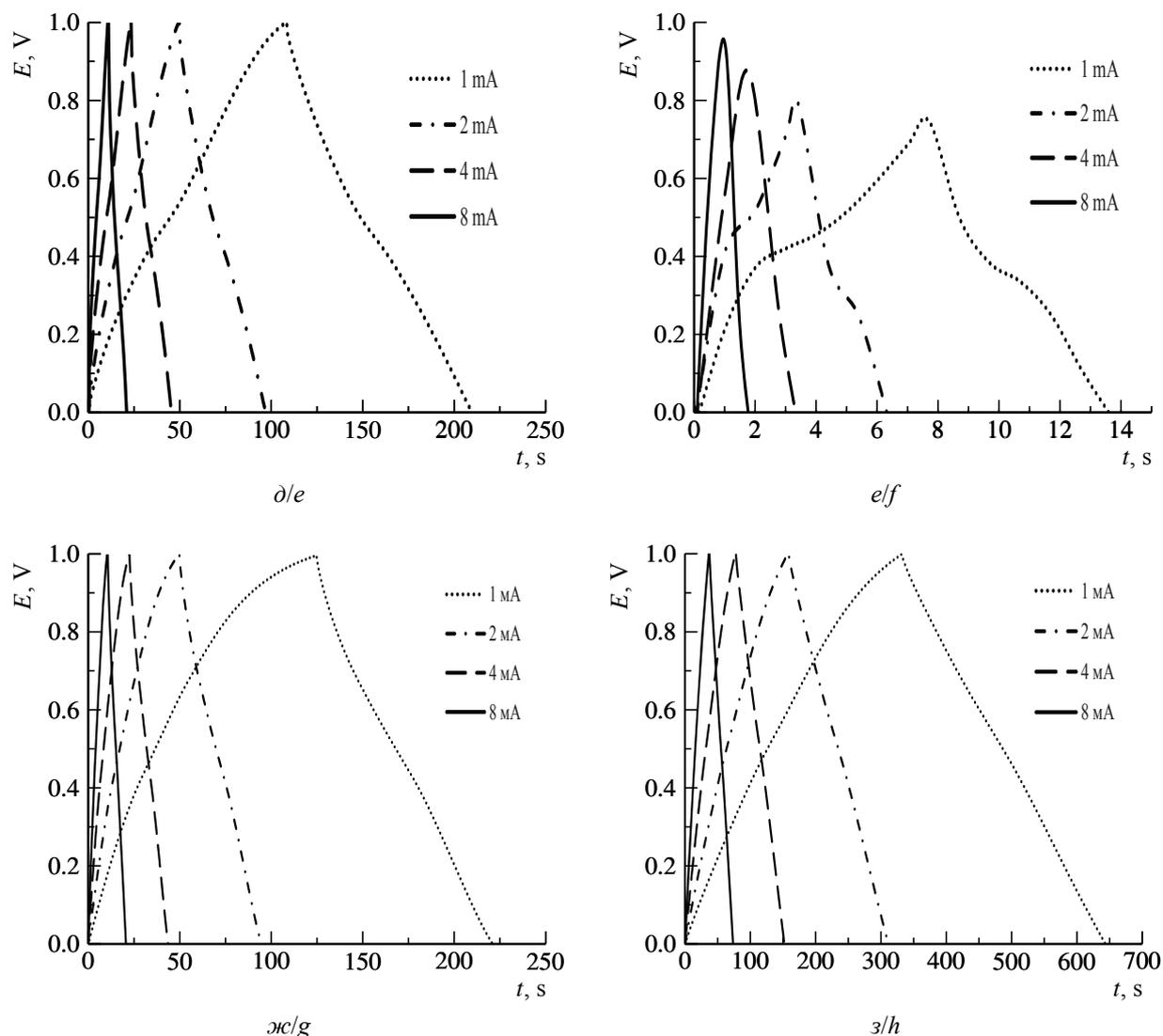


Рис. 5. Гальваностатические кривые на втором цикле для электродов на основе углеродов: *a* – «НСУ» ($m_{\text{carbon}} = 0.0177$ г), *б* – «ГТ» ($m_{\text{carbon}} = 0.0083$ г), *в* – «НСУ-О₃» ($m_{\text{carbon}} = 0.0141$ г), *г* – «РГ-О₃» ($m_{\text{carbon}} = 0.0107$ г), *д* – «НСУ-ДМФА» ($m_{\text{carbon}} = 0.0160$ г), *е* – «РГ-ДМФА» ($m_{\text{carbon}} = 0.0098$ г), *ж* – «К-354» ($m_{\text{carbon}} = 0.0060$ г), *з* – «УНТ» ($m_{\text{carbon}} = 0.0061$) в 4.8 М Н₂SO₄ в диапазоне напряжений от 0 до 1.0 В при заряде-разряде ячейки током 1–8 мА

Fig. 5. Galvanostatic curves in the second cycle for carbon-based electrodes: *a* – “NSU” ($m_{\text{carbon}} = 0.0177$ g), *b* – “GT” ($m_{\text{carbon}} = 0.0083$ g), *c* – “NSU-O₃” ($m_{\text{carbon}} = 0.0141$ g), *d* – “RG-O₃” ($m_{\text{carbon}} = 0.0107$ g), *e* – “NSU-DMFA” ($m_{\text{carbon}} = 0.0160$ g), *f* – “RG-DMFA” ($m_{\text{carbon}} = 0.0098$ g), *g* – “K-354” ($m_{\text{carbon}} = 0.0060$ g), *h* – “CNT” ($m_{\text{carbon}} = 0.0061$) in 4.8 M H₂SO₄ in the voltage range from 0 to 1.0 V with the charge-discharge of the cell with a current of 1–8 mA

валентно пикам на потенциодинамических кривых.

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

Данные коррелируют со значениями, полученными предыдущим методом. Наи-

лучшая емкость наблюдается у электродов на основе «УНТ» (Новосибирск) – до 45 Ф/г и «НСУ» – до 30 Ф/г, причем для «УНТ» (Новосибирск) замечена стабильность значения емкости при увеличении рабочих токов вплоть до 100 мА (рис. 6).

Таблица 4 / Table 4

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

Calculated values of the discharge (Q^+) and charging (Q^-) specific capacities of carbon electrodes depending on the charge-discharge current

Ток заряда-разряда I , А	Удельная емкость электрода $C_{уд}$, $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$							
	0.001		0.002		0.004		0.008	
	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-
Арт-нано НСУ	30	40	29	34	31	33	31	32
НСУ- O_3	6	6	5	5	5	5	4	4
НСУ-ДМФА	6	6	6	6	6	6	6	6
Арт-нано ГТ	1.6	1.8	1.2	1.5	1.5	1.2	1.4	1.0
ГТ- O_3	0.6	0.7	0.5	0.7	0.5	0.7	0.5	0.7
ГТ-ДМФА	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
К-354	18	18	16	16	15	15	14	14
УНТ	44	44	44	44	41	41	42	42

Остальные образцы с ростом тока демонстрируют заметное падение емкости.

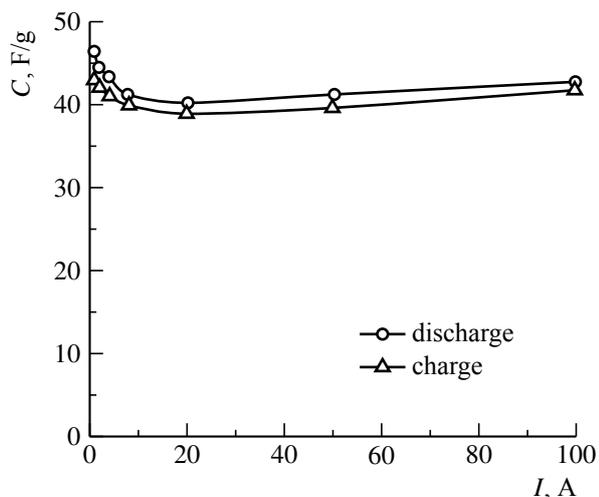


Рис. 6. Зависимость емкости электродов на основе УНТ от рабочих токов

Fig. 6. Dependence of the capacitance of CNT-based electrodes on operating currents

Импедансная спектроскопия

На рис. 7 представлены графики Найквиста для электродов на основе исследуемых углеродных материалов.

Для аппроксимации полученных годографов использовали эквивалентную

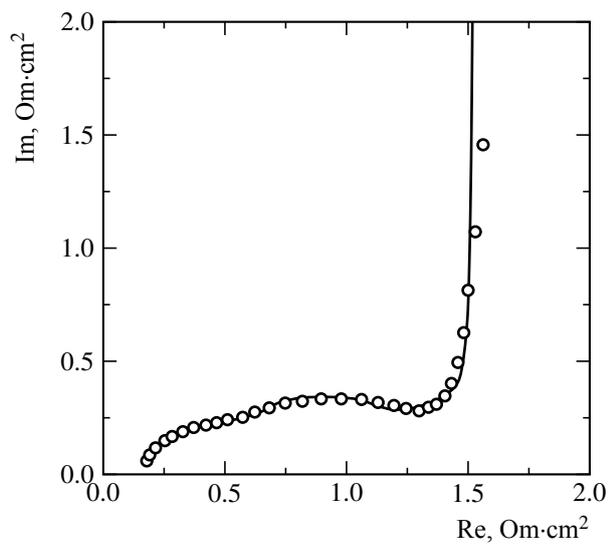
электрическую схему, представленную на рис. 8.

Схема на рис. 8 включает в себя сопротивление $R1$, последовательно подключенный блок CPE-R-W , состоящий из элемента с постоянным углом сдвига фаз CPE1 , который параллельно соединен с сопротивлением $R2$ и элементом Варбурга $W1$, и последовательно подключенную емкость $C1$.

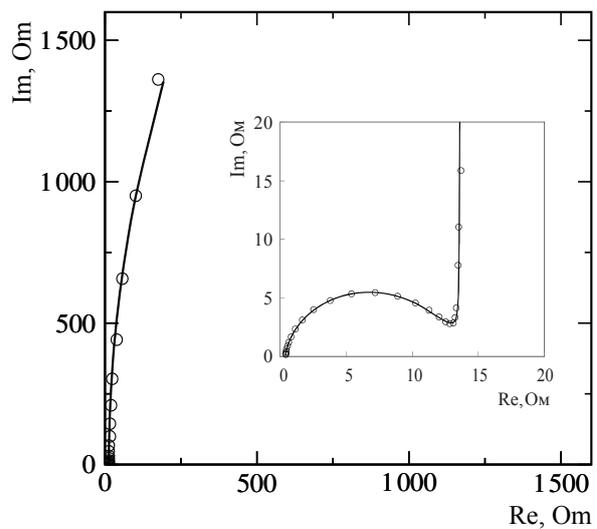
Сопротивление $R1$ характеризует омическое сопротивление (электролит, подложка, контактное сопротивление). Элемент CPE1 позволяет описать деформированную природу полуокружностей, представленных на графиках Найквиста. Он включает в себя частотно-независимую постоянную Y и степень n , лежащую в пределах от нуля до единицы:

$$Z_{(\text{CPE})} = (Y(j\omega)^n)^{-1}.$$

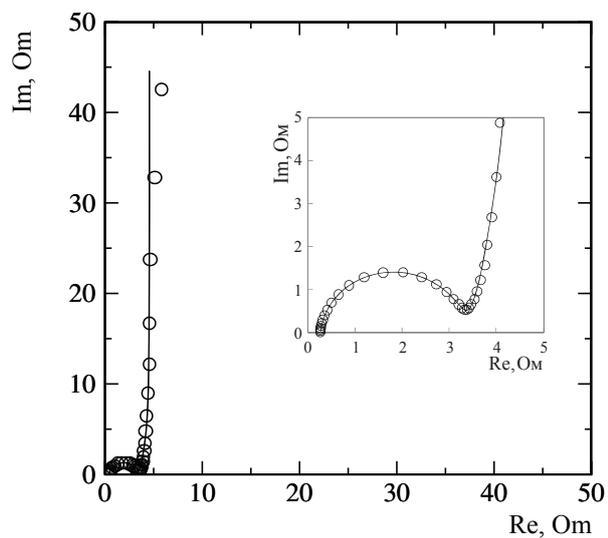
Элемент постоянной фазы является комбинацией сопротивления, емкости и диффузионного импеданса Варбурга. Физический смысл его определяется степенью n : значение n , равное 1, соответствует емкости; $n = 0.5$ – процессам диффузии; $n = 0$ отвечает сопротивлению. Сопротивление $R2$ отвечает сопротивлению переноса заряда на границе электрод/электро-



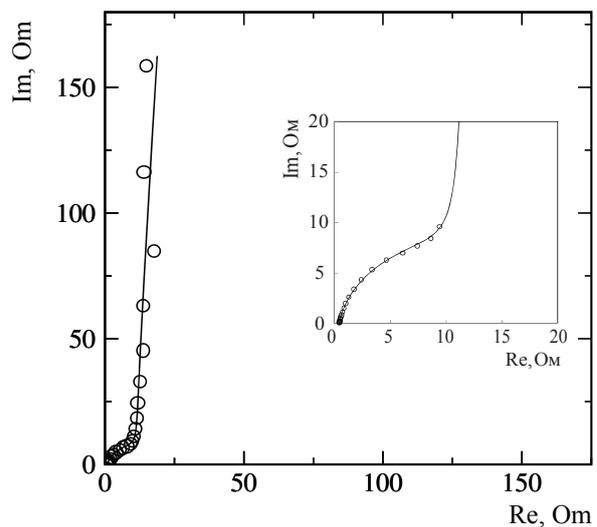
a/a



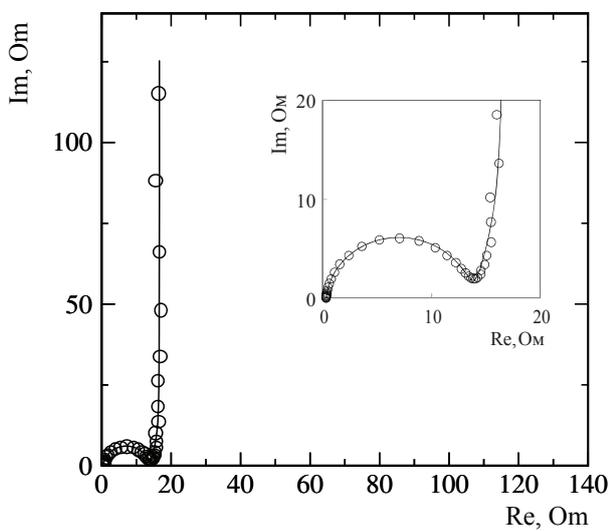
б/б



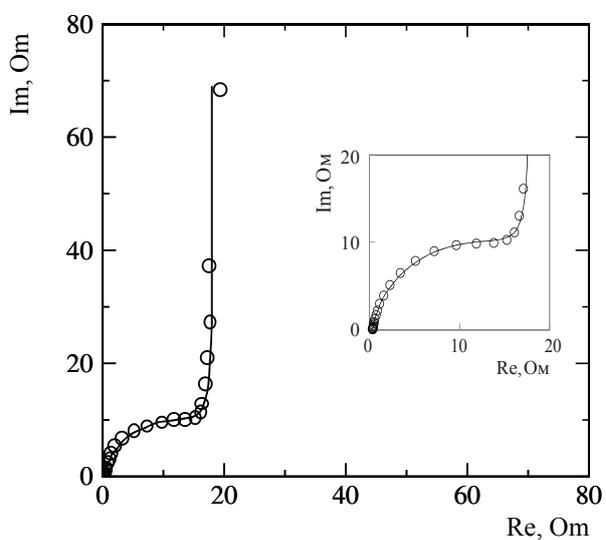
в/в



г/г



д/д



е/е

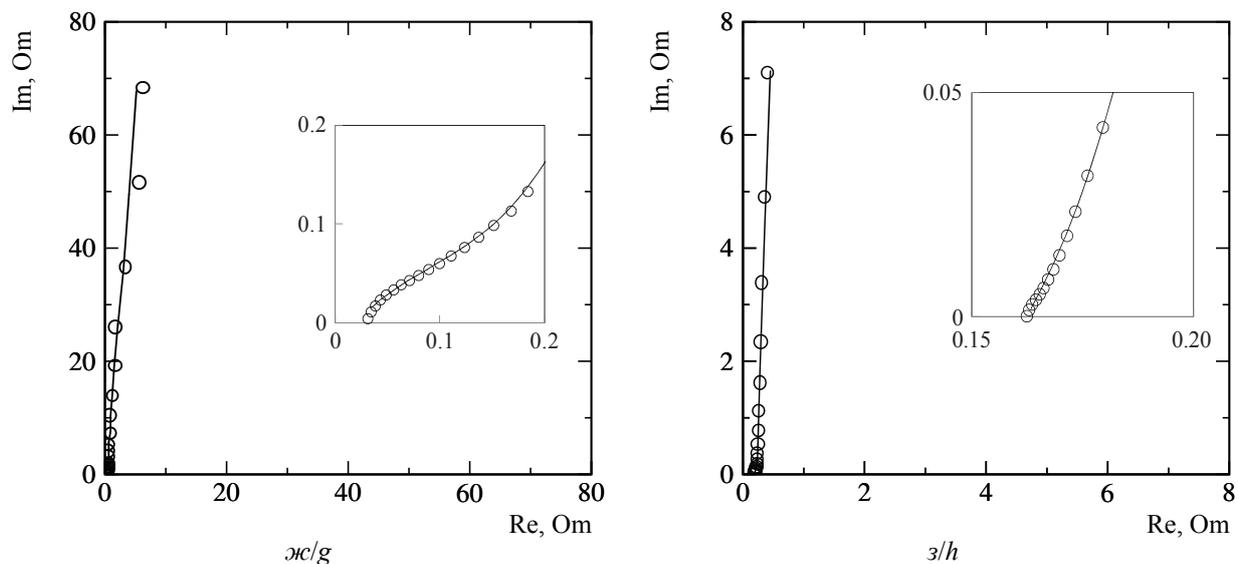


Рис. 7. Кривые Найквиста на основе электродов из углерода марок: а – «НСУ», б – «ГТ», в – «НСУ-О₃», г – «РГ-О₃», д – «НСУ-ДМФА», е – «РГ-ДМФА», ж – «К-354», з – «УНТ» в 4.8 М Н₂SO₄ в диапазоне частот 14000 – 0.7 Гц. Экспериментальная (маркер) и подгоночная (линия) кривые

Fig. 7. Nyquist curves based on carbon electrodes of the following grades: a – “NSU”, b – “GT”, c – “NSU-O₃”, d – “RG-O₃”, e – “NSU-DMFA”, f – “RG-DMFA”, g – “K-354”, h – “CNT” in 4.8 M H₂SO₄ in the frequency range 14000 – 0.7 Hz. Experimental (marker) and fitting (line) curves

лит, W1 – диффузионный импеданс Варбурга, элемент C1 отвечает ёмкости двойного слоя.

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

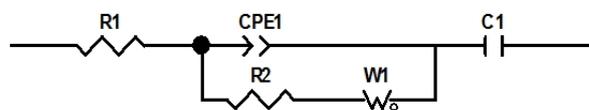


Рис. 8. Эквивалентная схема для аппроксимации импедансных спектров углеродных электродов

Fig 8. Equivalent circuit for approximating impedance spectra of carbon electrodes

Таблица 5 / Table 5

Значения элементов эквивалентных схем, рассчитанные из импедансных спектров углеродных электродов
The values of the elements of the equivalent circuits calculated from the impedance spectra of carbon electrodes

Элемент схемы	Углеродный материал								
	Арт-нано НСУ	НСУ-О ₃	НСУ-ДМФА	ГТ	ГТ-О ₃	ГТ-ДМФА	К-354	УНТ	
R1, Ом	0.20	0.26	0.33	0.41	0.42	0.33	0.22	0.16	
CPE1	$Y, \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	0.17	0.0002	0.0002	0.001	0.0005	0.0005	0.12	0.56
	n	0.5	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.5	0.7
R2, Ом	0.09	3.0	13.9	11.9	17.0	18.0	0.2	0.02	
W1-R, Ом·с ^{-0.5}	0.18	3.7	9.6	4.1	2.6	1.3	0.7	0.3	
C1, Ф	0.5	0.054	0.1	–	0.004	0.003	0.1	0.3	
C1, Ф·г ⁻¹	28.0	3.8	6.9	–	0.5	0.3	17.4	48.2	

Как видно из данных, образцы «ГТ», «ГТ-О₃» и «ГТ-ДМФА» характеризуются высокими сопротивлениями переноса заряда R₂. Обработка образцов «НСУ» и «ГТ» озоном и ДМФА привела к увеличению этого параметра. Удельные емкости электродов, рассчитанные из импедансных измерений, коррелируют с данными, полученными другими методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимические свойства электродов на основе различных углеродных материалов – расширенный графит, нанотрубки,

сажа – были исследованы вольтамперометрическим и гальваностатическим методами. Показано, что лучшими электрохимическими характеристиками обладают электроды на основе нанотрубок марки TUBALL™ (ООО «ОКСиАл.ру», Новосибирск), характеризующиеся емкостями 40–50 Ф/г с сохранением этого значения при повышении скорости развертки потенциала и повышении рабочих токов.

Методом импедансной спектроскопии были изучены процессы, протекающие на электродах, и рассчитаны значения элементов эквивалентной схемы.

REFERENCES

1. Vol'fkovich Y. M., Serdyuk T. M. Electrochemical capacitors. *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, pp. 935–958.
2. Kőetz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitor. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, pp. 2483–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00345-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00345-6)
3. Zheng J. P. The limitations of energy density of battery and doublelayer capacitor asymmetric cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, pp. A484–A492. <https://doi.org/10.1149/1.1559067>
4. Guillemet Ph., Pascot C., Scudeller Y. Electrothermal analysis of Electric Double-Layer-Capacitors. Proc. 14th International Workshop on Thermal Investigation of ICs and Systems (THERMINIC). Rome, Italy, IEEE Publ., 2008, pp. 224–228.
5. Yang H., Kannappan S., Pandian A. S., Jang J. H., Lee Y. S., Lu W. Rapidly annealed nanoporous graphene materials for electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, pp. 23720–23726. <https://doi.org/10.1039/C7TA07733E>
6. Bo Z., Wen Z., Kim H., Lu G., Yu K., Chen J. One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal. *Carbon*, 2012, vol. 50, pp. 4379–4387. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.014>
7. Singh A. P., Karandikar P. B., Tiwari N. K. Effect of electrode shape on the parameters of supercapacitor. *IEEE*, 2015, pp. 669–673. <https://doi.org/10.1109/IIC.2015.7150826>
8. Simon P., Burke A. Nanostructured carbons: Double-layer capacitance and more. *Electrochem. Soc. Interface*, 2008, vol. 17, no. 1, pp. 38–44.
9. Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, 2008, vol. 7, no. 11, pp. 845–854. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0033
10. Zhang L. L., Zhao X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/B813846J>
11. Jiang J., Zhang L., Wang X., Holm N., Rajagopalan K., Chen F., Chen F., Ma S. Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 113, pp. 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.121>
12. Thambidurai A., Lourdusamy J. K., John J. V., Ganesan S. Preparation and electrochemical behavior of biomass based porous carbons as electrodes for supercapacitors: A comparative investigation. *Kor. J. Chem. Eng.*, 2014, vol. 31, no. 2, pp. 268–275. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0228-z>
13. Liang C., Li Z., Dai S. Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, vol. 47, no. 20, pp. 3696–3717. <https://doi.org/10.1002/anie.200702046>
14. Saha D., Li Y., Bi Z., Chen J., Keum J. K., Hensley D. K., Grappe H. A., Meyer H. M. 3rd, Dai S., Paranthaman M. P., Naskar A. K. Studies on supercapacitor electrode material from activated lignin-derived mesoporous carbon. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, 2014, vol. 30, no. 3, pp. 900–910. <https://doi.org/10.1021/la404112m>
15. Kumagai S., Sato M., Tashima D. Electrical double-layer capacitance of micro- and meso-porous activated carbon prepared from rice husk and beet sugar. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 114, pp. 617–626. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.060>
16. Ersoy D. A., McNallan M. J., Gogotsi Y. Carbon coatings produced by high temperature chlorination of silicon carbide ceramics. *Mater. Res.*

- Innov.*, 2001, vol. 5, no. 2, pp. 55–62. <https://doi.org/10.1007/s100190100136>
17. Gogotsi Y. G., Jeon I.-D., McNallan M. J. Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine containing gases. *J. Mater. Chem.*, 1997, vol. 7, no. 9, pp. 1841–1848. <https://doi.org/10.1039/A701126A>
 18. Cambaz Z. G., Yushin G. N., Gogotsi Y., Vyshnyakova K. L., Pereseltseva L. N. Formation of carbide derived carbon on β -silicon carbide whiskers. *Am. Ceram. Soc.*, 2006, vol. 89, no. 2, pp. 509–514. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00780.x>
 19. Béguin F., Presser V., Balducci A., Frackowiak E. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251. <https://doi.org/10.1002/adma.201304137>
 20. Liu H. J., Wang J., Wang C. X., Xia Y. Y. Ordered Hierarchical Mesoporous / Microporous Carbon Derived from Mesoporous Titanium–Carbide/Carbon Composites and its Electrochemical Performance in Supercapacitor. *Advanced Energy Materials*, 2011, vol. 1, no. 6, pp. 1101–1108. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100255>
 21. Presser V., Zhang L., Niu J. J., McDonough J., Perez C., Fong H., Gogotsi Y. Flexible Nano-felts of Carbide-Derived Carbon with Ultra-high Power Handling Capability. *Advanced Energy Materials*, 2011, vol. 1, no. 3, pp. 423–430. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100047>
 22. Pérez C. R., Yeon S. H., Ségalini J., Presser V., Taberna P.-L., Simon P., Gogotsi Y. Structure and Electrochemical Performance of Carbide-Derived Carbon Nanopowders. *Advanced Functional Materials*, 2013, vol. 23, no. 8, pp. 1081–1089. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200695>
 23. Gao Y., Presser V., Zhang L., Niu J. J., McDonough J. K., Pérez R. C., Lin H., Fong H., Gogotsi Y. High power supercapacitor electrodes based on flexible TiC–CDC nano-felts. *J. Power Sources*, 2012, vol. 201, pp. 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.128>
 24. Heon M., Lofland S., Applegate J., Nolte R., Cortes E., Hettlinger J. D., Taberna P.-L., Simon P., Huang P., Brunet M., Gogotsi Y. Continuous carbide-derived carbon films with high volumetric capacitance. *Energy & Environmental Science*, 2011, vol. 4, no. 1, pp. 135–138. <https://doi.org/10.1039/C0EE00404A>
 25. Gogotsi Y., Nikitin A., Ye H., Zhou W., Fischer J. E., Yi B., Zhou W., Fischer J. E., Yi B., Foley H. C., Barsoum M. W. Nanoporous carbide derived carbon with tunable pore size. *Nat. Mater.*, 2003, vol. 2, no. 9, pp. 591–594. <https://doi.org/10.1038/nmat957>
 26. Yushin G., Nikitin A., Gogotsi Y. Carbide derived carbon. In: Y. Gogotsi, ed. *Nanomaterials Handbook*. Boca Raton, FL, CRC Press, 2006, pp. 237–280.
 27. Dash R., Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Laudisio G., Singer J., Fischer J. E., Kucheyev S. Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy related applications. *Carbon*, 2006, vol. 44, no. 12, pp. 2489–2497. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.04.035>
 28. Kravchik A. E., Kukushkina J. A., Sokolov V. V., Tereshchenko G. F. Structure of nanoporous carbon produced from boron carbide. *Carbon*, 2006, vol. 44, no. 15, pp. 3263–3268. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.037>
 29. Erdemir A., Kovalchenko A., McNallan M. J., Welz S., Lee A., Gogotsi Y., Carroll B. Effects of high-temperature hydrogenation treatment on sliding friction and wear behavior of carbide derived carbon films. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, vol. 188–189, no. 1–3, special issue, pp. 588–593. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.052>
 30. Permann L., Lätt M., Leis J., Arulepp M. Electrical double layer characteristics of nanoporous carbon derived from titanium carbide. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, no. 7, pp. 1274–1281. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.024>
 31. Chmiola J., Yushin G., Dash R., Gogotsi Y. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, no. 1, pp. 765–772. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.008>
 32. Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon–carbon supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 3, pp. A292–A300. <https://doi.org/10.1149/1.1543948>
 33. Yang Z., Ren J., Zhang Z., Xuli Chen, Guozhen Guan, Longbin Qiu, Ye Zhang, Huisheng Peng. Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications. *Chem. Rev.*, 2015, vol. 115, pp. 5159–5223. <https://doi.org/10.1021/cr5006217>
 34. Wang G., Liang R., Liu L., Zhong B. Improving the specific capacitance of carbon nanotubes-based supercapacitors by combining introducing functional groups on carbon nanotubes with using redox-active electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 115, pp. 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.165>
 35. Bai X., Hu X., Zhou S., Yan J., Sun C., Chen P., Li L. *In situ* polymerization and characterization of grafted poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes composite with high electrochemical performances. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, pp. 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.079>
 36. Yang M., Cheng B., Song H., Chen X. Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 7021–7027. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.077>

37. Hahn M., Baertschi M., Barbieri O., Sauter J.-C., Kötzt R., Gallay R. Interfacial capacitance and electronic conductance of activated carbon double-layer electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, pp. A33–A36. <https://doi.org/10.1149/1.1635671>
38. Izadi-Najafabadi A., Yasuda S., Kobashi K., Yamada T., Futaba D. N., Hatori H., Yumura M., Iijima S., Hata K. Extracting the full potential of single-walled carbon nanotubes as durable supercapacitor electrodes operable at 4 V with high power and energy density. *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, pp. E235–E241. <https://doi.org/10.1002/adma.200904349>
39. Xiang L. L., Jing T., Xin G. Preparation and supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotubes from polyaniline modification. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2013, vol. 29, no. 1, pp. 111–116. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201211091>
40. Gueon D., Moon J. H. Nitrogen-doped carbon nanotube spherical particles for supercapacitor applications: Emulsion-assisted compact packing and capacitance enhancement. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 20083–20089. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05231>
41. Frackowiak E., Metenier K., Bertagna V. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 77, pp. 2421–2423. <https://doi.org/10.1063/1.1290146>
42. Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, pp. 3498–3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>
43. Du X., Guo P., Song H., Chen X. Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 4812–4819. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.047>
44. Lv W., Tang D. M., He Y. B., You C.-H., Shi Z.-Q., Chen X. C., Chen C.-M., Hou P.-X., Liu C., Yang Q.-H. Low-temperature exfoliated graphenes: Vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage. *ACS Nano*, 2009, vol. 3, pp. 3730–3736. <https://doi.org/10.1021/nn900933u>
45. Xu Y., Lin Z., Zhong X., Huang X., Weiss N. O., Huang Y., Duan X. Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage. *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, article no. 4554. <https://doi.org/10.1038/ncomms5554>
46. Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Ganesh K. J., Cai W., Ferreira P. J., Pirkle A., Wallace R. M., Cychosz K. A., Thommes M., Su D., Stach E. A., Ruoff R. S. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, vol. 332, iss. 6037, pp. 1537–1541. <https://doi.org/10.1126/science.1200770>
47. Kim T., Jung G., Yoo S., Suh K. S., Ruoff R. S. Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro- and mesopores. *ACS Nano*, 2017, vol. 7, pp. 6899–6905. <https://doi.org/10.1021/nn402077v>
48. Liu Y., Shen Y., Sun L. C. Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes. *Nat. Commun.*, 2016, vol. 7, article no. 10921. <https://doi.org/10.1038/ncomms10921>
49. Jeong H. M., Lee J. W., Shin W. H., Choi Y. J., Shin H. J., Kang J. K., Choi J. W. Nitrogen-doped graphene for high performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, pp. 2472–2477. <https://doi.org/10.1021/nl2009058>
50. Zhao Y., Hu C., Hu Y., Cheng H., Shi G. A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol. 51, pp. 11371–11375. <https://doi.org/10.1002/anie.201206554>
51. Han J., Zhang L. L., Lee S., Oh J., Lee K.-S., Potts J. R., Ji J., Zhao X., Ruoff R. S., Park S. Generation of B-doped graphene nanoplatelets using a solution process and their supercapacitor applications. *ACS Nano*, 2012, vol. 7, pp. 19–26. <https://doi.org/10.1021/nn3034309>
52. Wang C., Zhou Y., Sun L., Zhao Q., Zhang X., Wan P., Qiu J. N/P-codoped thermally reduced graphene for high-performance supercapacitor applications. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, pp. 14912–14919. <https://doi.org/10.1021/jp4015959>
53. Ke Q., Wang J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes: A review. *J. Mater.*, 2016, vol. 2, pp. 37–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001>
54. Ma Y., Chen Y. Three-dimensional graphene networks: Synthesis, properties and applications. *Nat. Sci. Rev.*, 2015, vol. 2, pp. 40–53. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwu072>
55. Zhao Z., Wang Z., Qiu J., Lin J., Xu D., Zhang C., Lv M., Yang X. Three dimensional graphene-based hydrogel/aerogel materials. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2014, vol. 36, pp. 137–151. <https://doi.org/10.1039/C3TA10989E>
56. Chen Y., Zhang X., Zhang D., Yu P., Ma Y. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 573–580. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.060>
57. Zhang L., Shi G. Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, pp. 17206–17212. <https://doi.org/10.1021/jp204036a>
58. Jin Y., Huang S., Zhang M., Jia M., Hu D. A green and efficient method to produce graphene for electrochemical capacitors from graphene oxide using sodium carbonate as a reducing agent. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 268, pp. 541–546. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.004>
59. Zhang L. L., Zhao X., Stoller M. D., Zhu Y., Ji H., Murali S., Wu Y., Perales S., Clevenger B., Ruoff R. S. Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power

supercapacitors. *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, pp. 1806–1812. <https://doi.org/10.1021/nl203903z>

60. Jung S. M., Mafrá D. L., Lin C. T., Jung H. Y., Kong J. Controlled porous structures of graphene aerogels and their effect on supercapacitor performance. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 4386–4393. <https://doi.org/10.1039/C4NR07564A>

61. Zhu C., Liu T., Qian F., Han T. Y.-J., Duoss E. B., Kuntz J. D., Spadaccini C. M., Worsley M. A., Li Y. Supercapacitors based on three-dimensional hierarchical graphene aerogels with periodic macropores. *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, pp. 3448–3456. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04965>

Поступила в редакцию 30.06.2021 / После рецензирования 22.07.2021 / Принята 07.08.2021
Received 30.06.2021 / Revised 22.07.2021 / Accepted: 07.08.2021

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 151–155

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 151–155

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-151-155>

Научная статья

УДК 544.6:621.355

ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩЕГО НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т. Л. Кулова¹, С. А. Ли², Е. В. Рыжикова², А. М. Скундин¹✉

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН*

Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4

²*Национальный исследовательский университет (МЭИ)*

Россия, 111250, г. Москва, Красноказарменная ул., д. 14

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, заведующая лабораторией, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Ли Сергей Андреевич², бакалавр, <https://orcid.org/0000-0001-8832-8446>, li.sergey.99@mail.ru

Рыжикова Евгения Владимировна², бакалавр, <https://orcid.org/0000-0002-0666-8197>, jeny4880523@gmail.com

Скундин Александр Мордухаевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Аннотация. Проведено сравнение характеристик положительных электродов литий-серных аккумуляторов, изготовленных со связующими на основе фторопласта (PVDF Solef 5310 и Кунар) и полиэтиленоксида (ПЭО). Показано, что преимущества имеют электроды, изготовленные с использованием PVDF Кунар и с ПЭО при его ограниченном содержании в активной массе. Установлено также, что электроды с ПЭО обладают повышенной удельной ёмкостью в начальный период циклирования, а электроды с Кунар характеризуются минимальным темпом снижения ёмкости при циклировании.

Ключевые слова: литий-серный аккумулятор, связующее, PVDF, полиэтиленоксид

Для цитирования: Кулова Т. Л., Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М. Влияние связующего на характеристики положительных электродов литий-серных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 151–155. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-151-155>

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

Article

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

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

¹*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS*

31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia

²*National Research University "Moscow Power Engineering Institute"*

14 Krasnokazarmennaya St., 111250 Moscow, Russia

Tatiana L. Kulova¹, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Sergey A. Li², <https://orcid.org/0000-0001-8832-8446>, li.sergey.99@mail.ru

Evgeniya V. Ryzhikova², <https://orcid.org/0000-0002-0666-8197>, jeny4880523@gmail.com

Alexander M. Skundin¹✉, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Abstract. The comparison of performance of positive electrodes of lithium-sulfur batteries made using the binders based on fluoroplastic (PVDF Solef 5310 and Kynar) and polyethylene oxide (PEO) was carried out.

The electrodes made using PVDF Kynar or limited amounts of PEO were shown to have certain advantages. It was also found that electrodes with PEO had an increased specific capacity during the initial period of cycling, whereas electrodes with Kynar were characterized by the minimum capacity fading during cycling.

Keywords: lithium-sulfur battery, binder, PVDF, polyethylene oxide

For citation: 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. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 151–155 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-151-155>

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

ВВЕДЕНИЕ

Литий-серные аккумуляторы представляют собой довольно сложные системы, характеристики которых зависят от многих взаимосвязанных материаловедческих, конструктивных и технологических факторов. В частности, заметное влияние на свойства аккумуляторов оказывает такой вспомогательный компонент, как связующее вещество в активной массе положительного электрода (электроды без связующего хотя и описаны, но распространения не получили).

К настоящему времени опубликовано большое количество исследований по проблемам связующего в литий-серных аккумуляторах (см., например, обзорные публикации [1–5]), однако выводы этих работ крайне противоречивы. Так, наиболее популярными связующими являются материалы на основе фторопластов (например, PVDF) и на основе полиэтиленоксида (ПЭО), хотя во многих работах утверждается абсолютная нецелесообразность их применения в литий-серных аккумуляторах.

В данной работе проведено сравнение электродов с использованием двух типов фторопластов и одной марки ПЭО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые электроды готовили на основе коммерческого препарата серы (Sigma-Aldrich, reagentgrade, powder). Электроды готовили по традиционной намазной технологии с использованием подложек из сетки из нержавеющей стали. После нанесения (намазки) активной массы электроды сушили при температуре 50°C для испарения N-метилпирролидона или ацетонитрила соответственно. После этого электроды прессовали давлением 1 т/см². Для удаления остатков воды проводили окончательную сушку электродов под вакуумом при температуре не выше 50°C в течение 16 часов. Далее электроды были помещены в герметичный бокс, где была определена конечная масса активного вещества. Было исследовано 5 вариантов активной массы:

1) 70 мас.% серы, 20 мас.% сажи Ketjen Black и 10 мас.% связующего поливинилиденфторида PVDF Solef 5310, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне;

2) 70 мас.% серы, 20 мас.% сажи Ketjen Black и 10 мас.% связующего поливинилиденфторида Kynar PVDF, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне;

3) 70 мас.% серы, 20 мас.% сажи Ketjen Black и 10 мас.% связующего полиэтиленоксида (ПЭО), предварительно растворенного в N-метилпирролидоне;

4) 70 мас.% серы, 10 мас.% сажи Ketjen Black и 20 мас.% связующего полиэтиленоксида (ПЭО), предварительно растворенного в N-метилпирролидоне;

5) 70 мас.% серы, 10 мас.% сажи Ketjen Black и 20 мас.% связующего полиэтиленоксида (ПЭО), предварительно растворенного в ацетонитриле.

Для оценки характеристик электродов проводили циклические гальваностатические измерения с использованием герметичной трёхэлектродной ячейки с описанным рабочим электродом, литиевым вспомогательным электродом и литиевым электро-

дом сравнения. Электролитом служил 1 М раствор имида лития в смеси диоксолана с диметоксиэтаном (1 : 1). Содержание воды в электролите, измеренное титрованием по К. Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 30 ppm. Сборку электрохимических ячеек проводили в герметичном перчаточном боксе (ЗАО «Спектроскопические системы»), содержание воды и кислорода в котором не превышало 1 ppm.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 приведены гальваностатические зарядные и разрядные кривые ячеек с электродами по вариантам (1–3), полученные в режиме С/8. За режим 1 С принимался ток 1675 мА/г.

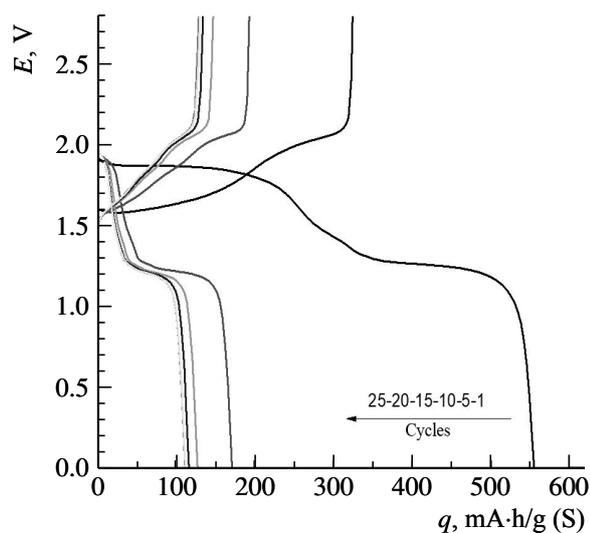


Рис. 1. Зарядные и разрядные кривые первых 25 циклов для электрода со связующим PVDF Solef 5310
The charge and discharge curves for the initial 25 cycles of the electrode with PVDF Solef 5310 binder

Как видно, качественно вид гальваностатических кривых для всех трёх вариантов одинаков, но количественные различия очень заметны. Во всех случаях ёмкость на первом цикле заметно превышает ёмкость на последующих циклах, что вообще характерно для литий-серной системы. Для электрода со связующим PVDF Solef 5310 катодная ёмкость на первом

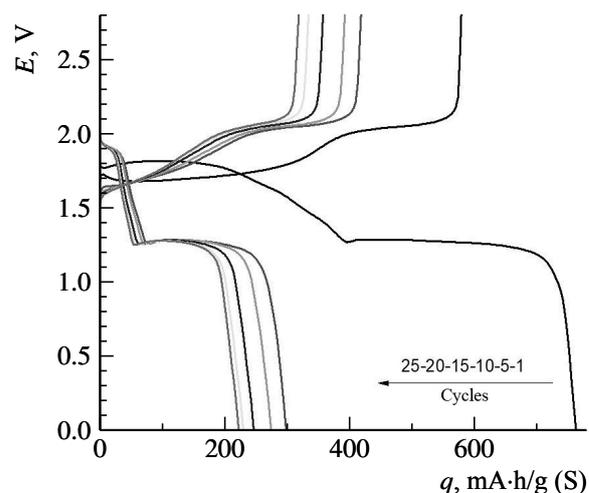


Рис. 2. Зарядные и разрядные кривые первых 25 циклов для электрода со связующим Кунар
Fig. 2. The charge and discharge curves for the initial 25 cycles of the electrode with Kynar binder

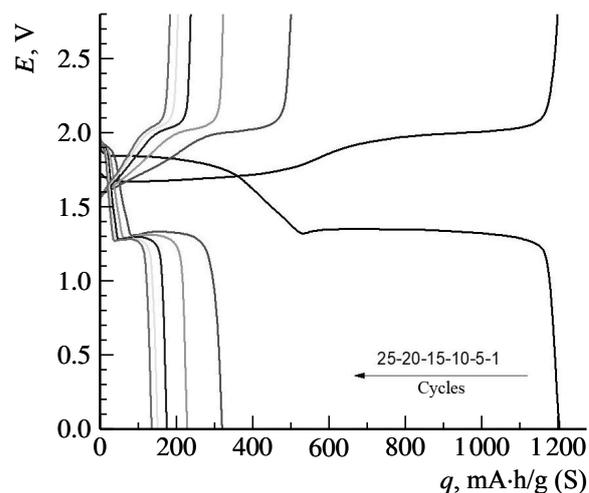


Рис. 3. Зарядные и разрядные кривые первых 25 циклов для электрода с 10% ПЭО в качестве связующего (раствор в N-метилпирролидоне)
Fig. 3. The charge and discharge curves for the initial 25 cycles of the electrode with 10% PEO used as a binder (N-methylpyrrolidone solution)

цикле значительно превышает анодную, для электрода со связующим Кунар эта разница несколько меньше, а для электрода со связующим на основе ПЭО она вообще ничтожна. (Различие в анодной и катодной ёмкости на одном и том же цикле связано с процессами челночного переноса и других взаимодействий полисульфидов лития, и его обсуждение выходит за рамки настоящей работы). Во всех остальных случаях, как прави-

ло, анодная ёмкость превышает катодную, и эти различия оказываются разными для электродов с разными связующими.

Изменение количества ПЭО в активной массе, а также изменение растворителя для этого типа связующего привели к кардинальному изменению вида разрядных и зарядных кривых, обусловленному значительным увеличением поляризации (рис. 4, 5).

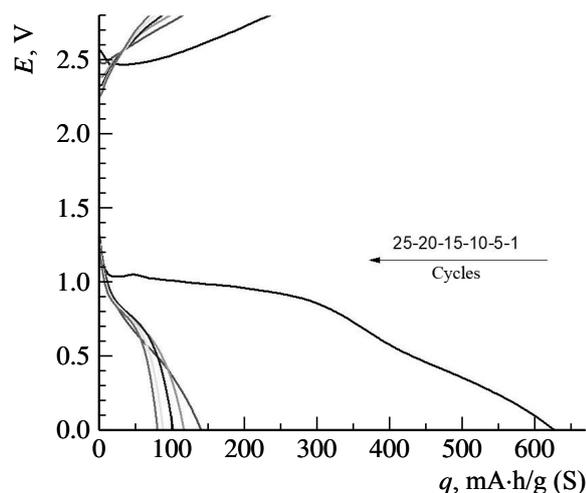


Рис. 4. Зарядные и разрядные кривые первых 25 циклов для электрода с 20% ПЭО в качестве связующего (раствор в N-метилпирролидоне)

Fig. 4. The charge and discharge curves for the initial 25 cycles of the electrode with 20% PEO used as a binder (N-methylpyrrolidone solution)

Увеличение поляризации при использовании повышенного содержания ПЭО (независимо от типа растворителя) привело к ожидаемому снижению разрядной и зарядной ёмкости.

Более наглядно количественное влияние типа связующего на характеристики положительных электродов видно из рис. 6, где показано изменение разрядной ёмкости электродов по мере циклирования.

Как видно, по показателю удельной ёмкости неоспоримое преимущество имеют электроды, изготовленные со связующими Kupaг (вариант 2) и с ограниченным количеством ПЭО (вариант 3), причём вариант 3 имеет повышенную ёмкость на начальных циклах, но довольно быстрое падение ёмкости по мере циклирования.

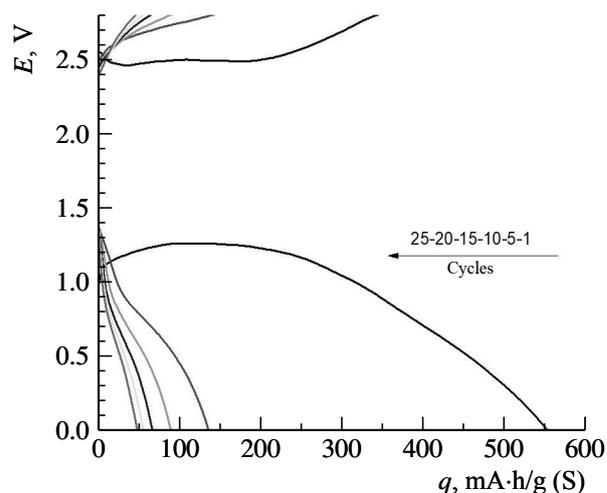


Рис. 5. Зарядные и разрядные кривые первых 25 циклов для электрода с 20% ПЭО в качестве связующего (раствор в ацетонитриле)

Fig. 5. The charge and discharge curves for the initial 25 cycles of the electrode with 20% PEO used as a binder (acetonitrile solution)

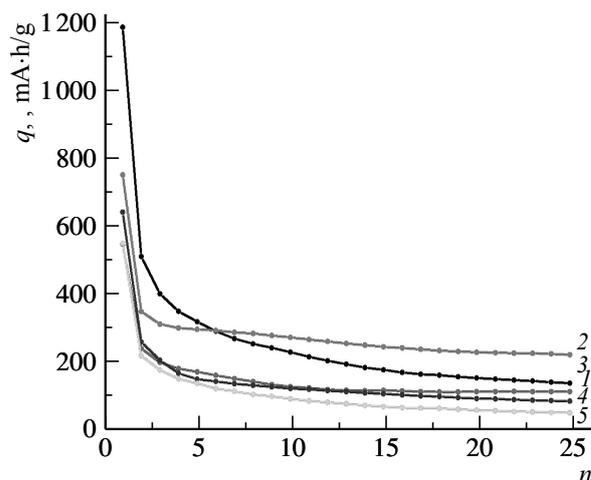


Рис. 6. Зависимость разрядной ёмкости от номера цикла серных электродов с различным связующим компонентом при токе циклирования C/8. На рисунке указаны номера активных масс соответственно

Fig. 6. Dependence of the discharge capacity on the cycle number of sulfur electrodes with different kinds of binder at the current rate C/8. The numbers of active masses are shown near the curves

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гальваностатического циклирования проведена оценка влияния типа связующего в активной массе положительных электродов литий-серного аккумулятора

ра на их ёмкость и темп снижения ёмкости при циклировании. Изучены два типа фторопластовых связующих PVDF и Kynar, растворенных в N-метилпирролидоне, и связующее полиэтиленоксид, растворенный в N-метилпирролидоне и ацетонитриле. Установлено, что лучшими характеристиками обладают электроды, изготовленные с ис-

пользованием PVDF Kynar и с ПЭО при условии ограничения его содержания в активной массе, причём электроды с ПЭО обладают повышенной удельной ёмкостью в начальный период циклирования, а электроды с Kynar характеризуются минимальным темпом снижения ёмкости при циклировании.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

FINANCING THE WORK

The work was carried out with financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

REFERENCES

1. Yang Y., Zheng G., Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, pp. 3018–3032.
2. Song M.-K., Cairns E. J., Zhang Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 2186–2204.
3. Manthiram A., Fu Y., Chung S.-H., Zu C., Su Y.-S. Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 11751–11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>
4. Chen H., Ling M., Hencz L., Ling H. Y., Li G., Lin Z., Liu G., Zhang S. Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices. *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118, pp. 8936–8982. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>
5. Yuan H., Huang J.-Q., Peng H.-J., Titirici M.-M., Xiang R., Chen R., Liu Q., Zhang Q. A Review of Functional Binders in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, iss. 31, article no. 1802107. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802107>

Поступила в редакцию 15.05.2021 / После рецензирования 25.06.2021 / Принята 06.08.2021
Received 15.05.2021 / Revised 25.06.2021 / Accepted: 06.08.2021

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 156–163

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 156–163

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-156-163>

Научная статья
УДК 541.136

КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ C/MnO₂ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ НА ВОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

В. В. Чернявина[✉], А. Г. Бережная, И. О. Лепёшкин, Я. А. Дышловая

*Южный федеральный университет
Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, д. 105/42*

Чернявина Валентина Владимировна[✉], кандидат химических наук, доцент, <https://orcid.org/0000-0002-6111-0444>, vchernyavina@yandex.ru

Бережная Александра Григорьевна, доктор химических наук, заведующий кафедрой электрохимии, <https://orcid.org/0000-0002-9931-6333>, berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Лепёшкин Игорь Олегович, аспирант, <https://orcid.org/0000-0002-5318-2739>, Lepeschkin.igor@mail.ru

Дышловая Ярослава Александровна, аспирант, <https://orcid.org/0000-0003-2227-2325>, yaroslava.poiminova@gmail.com

Аннотация. Методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и импедансной спектроскопии исследованы электрохимические свойства композитных материалов C/MnO₂ в 1 М растворе сульфата натрия. Показано, что емкостные характеристики электродов зависят от природы и способа получения наночастиц оксида марганца. Установлено, что материал, содержащий оксид марганца, полученный с использованием в качестве восстановителя изоамилового спирта, обладает высокими электрохимическими характеристиками.

Ключевые слова: суперконденсатор, активированный уголь, водный электролит, удельная емкость, оксид марганца

Для цитирования: Чернявина В. В., Бережная А. Г., Лепёшкин И. О., Дышловая Я. А. Композитные электроды C/MnO₂ для электрохимических конденсаторов на водном электролите // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 156–163. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-156-163>

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

Article

Composite C/MnO₂ electrodes for electrochemical capacitors based on water electrolyte

V. V. Chernyavina[✉], A. G. Berezhnaya, I. O. Lepeschkin, Ya. A. Dyshlovaya

*Southern Federal University
105 B. Sadovaya St., Rostov-on-Don 344006, Russia*

Valentina V. Chernyavina[✉], <https://orcid.org/0000-0002-6111-0444>, vchernyavina@yandex.ru

Alexandra G. Berezhnaya, <https://orcid.org/0000-0002-9931-6333>, berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Igor O. Lepeschkin, <https://orcid.org/0000-0002-5318-2739>, Lepeschkin.igor@mail.ru

Yaroslava A. Dyshlovaya, <https://orcid.org/0000-0003-2227-2325>, yaroslava.poiminova@gmail.com

Abstract. The electrochemical properties of C/MnO₂ composite materials in 1 M sodium sulfate solution were investigated using the methods of cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and impedance spectroscopy. It was shown that the capacitive characteristics of the electrodes depend on the nature and the

method of obtaining manganese oxide nanoparticles. It was established that the material containing manganese oxide obtained using isoamyl alcohol as a reducing agent has high electrochemical characteristics.

Keywords: supercapacitor, activated carbon, aqueous electrolyte, specific capacity, manganese oxide

For citation: Chernyavina V. V., Berezhnaya A. G., Lepeschkin I. O., Dyshlovaya Ya. A. Composite C/MnO₂ electrodes for electrochemical capacitors based on water electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 156–163 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-156-163>

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

ВВЕДЕНИЕ

Оксид марганца (MnO₂) как перспективный электродный материал для электрохимических конденсаторов представляет большой интерес в связи с его низкой стоимостью и высокой теоретической емкостью (около 1370 Ф/г) [1–3]. Кроме этого, он обладает широким рабочим потенциалом в нейтральных водных электролитах по сравнению с другими оксидами переходных металлов, используемых в кислотных и щелочных электролитах [4]. Однако низкая электропроводность MnO₂ ограничивает его практическую производительность. Перспективным подходом к решению этой проблемы является включение MnO₂ в электропроводящие каркасы, такие как графен, углеродные нанотрубки, проводящие полимеры и мезопористые угли [5]. Синергетический эффект может наблюдаться за счет комбинации окислительно-восстановительной емкости и емкости двойного электрического слоя, обеспечиваемой MnO₂ и мезопористыми углями соответственно.

В работе [6] использовали быстрый и простой метод синтеза композитов углеродные микросферы/MnO₂ путем осаждения наноразмерного MnO₂ на поверхность углеродных микросфер гидротермальным методом. Специальная наноструктура композита обеспечивала высокоскоростной перенос как ионов электролита, так и электронов. Полученный композит углеродные микросферы/MnO₂ имел высокую емкость 181 Ф/г и длительный срок службы с сохранением емкости 61% после 2000 циклов заряда/разряда в 1 М растворе Na₂SO₄. Авторами [7] были выращены наночастицы оксида марганца на мно-

гослойных углеродных нанотрубках путем простого восстановления KMnO₄. Исследования структуры материала показали образование наночастиц α-MnO₂, сосредоточенных вокруг многослойных углеродных нанотрубок. Удельная емкость электродов составляла 255 Ф/г при скорости сканирования потенциала 2 мВ/с. В дальнейшем было разработано устройство асимметричного суперконденсатора с использованием MnO₂/многослойные углеродные нанотрубки в качестве положительного электрода и активированного угля в качестве отрицательного электрода. Удельная емкость устройства составляла 99.7 Ф/г при скорости сканирования потенциала 1 мВ/с в 1 М Na₂SO₄. Авторы [8] вырастили δ-MnO₂ на углеродных нановолокнах (CNF). Композит обладал хорошей устойчивостью при циклировании с сохранением емкости до 95.3% при 25°C и 82.4% при 75°C. Удельная емкость составляла 517 Ф/г при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с [9].

Установлено, что химическая структура, морфология, удельная поверхность, пористость, электрическая проводимость и ионный перенос в порах играют решающую роль в определении электрохимических характеристик MnO₂ [10, 11]. Оксид марганца с мезопористой структурой может быть получен с использованием KMnO₄ и органических соединений в качестве восстановителей [12]. В случае получения MnO₂ с кристаллической структурой механизм накопления заряда можно описать как процесс, который включает поверхностную адсорбцию/десорбцию и интеркаляцию/деинтеркаляцию щелочных катионов из электролита. Когда преобладает аморфная фа-

за, механизм накопления заряда происходит за счет поверхностной адсорбции. Площадь поверхности и размер пор могут играть ключевую роль при накоплении заряда. Выбор восстановителя влияет на результирующую мезопористость и удельную поверхность синтезированного аморфного MnO_2 , что и определяет его электрохимическое поведение [12].

Целью данной работы являлось исследование электрохимических свойств композитных электродов на основе активированного угля и оксида марганца, синтезированного в разных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид марганца получали методом капельного химического осаждения с использованием раствора 0.2 М $KMnO_4$ и органических восстановителей: изопропилового спирта (1), изобутилового спирта (2), изоамилового спирта (3).

Для изготовления угольных и композитных электродов брали активированный уголь марки Norit A. Смешивали оксид марганца, активированный уголь, поливинилиденфторид (PVDF) в N-метилпирролидоне в ультразвуковой ванне в течение 15 мин. до образования суспензии, которую наносили на никелевую фольгу и сушили при 60°C до постоянного веса. Удельная масса активного материала на электроде составляла 9–10 мг/см². Были изготовлены электроды трех вариантов, отличающимися органическими растворителями (1, 2, 3). Масса оксида марганца в композите составляла 20% от массы активированного угля.

Дифрактограммы регистрировали в интервале углов $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ на дифрактометре «Дрон-7» (АО «ИЦ «Буревестник»», Россия) с использованием отфильтрованного CuK_α -излучения ($\lambda = 0.154056$ нм) при комнатной температуре. Расчет размера частиц D проводили для характерного отражения 111 по формуле Шеррера (1) [13]:

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta}, \quad (1)$$

где D – размер частицы, Å; $K = 0.9$ – константа Шеррера; $\lambda = 1.5406$ – длина волны, Å, $FWHM$ – ширина пика на полувысоте, град; θ – угол дифракции, град.

Электрохимические измерения проводили на потенциостате-гальваностате «Р-30J» (ООО «Элинс», Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке в 1 М водном растворе сульфата натрия. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, противоэлектродом служил стеклоуглерод.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали удельную емкость по формуле (2):

$$C_{уд} = \frac{1}{v \cdot m (E_k - E_n)} \int_{E_n}^{E_k} I(E) dE, \quad (2)$$

где v – скорость развертки потенциала, m – масса электрода, E_n и E_k – пределы интегрирования на вольтамперной кривой, $I(E)$ – ток.

Расчет удельной емкости по гальваностатическому методу заряда-разряда проводили по формуле (3):

$$C_{уд} = \frac{I \cdot \tau}{\Delta E \cdot m}, \quad (3)$$

где I , ΔE , τ , m – ток, интервал напряжений, время заряда или разряда, масса электрода соответственно.

Импедансные измерения проводили на импедансметре (ООО «Элинс», Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В в интервале частот от 10 мГц до 500 КГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы наноструктурированного MnO_2 , полученного в результате химического синтеза с использованием разных органических восстановителей. На рентгенограммах наблюдаются дифракционные пики при 25° , 38° и 66° , которые указывают на присутствие граней (002), (006), (119), соответствующих структуре δ - MnO_2 (бернессит) [14].

Размер наночастиц оксида марганца (D), рассчитанный по уравнению (1), составляет 1.9 нм для варианта 1. Для вариантов 2 и 3 размеры частиц составляют 1.6 нм и 1.5 нм соответственно.

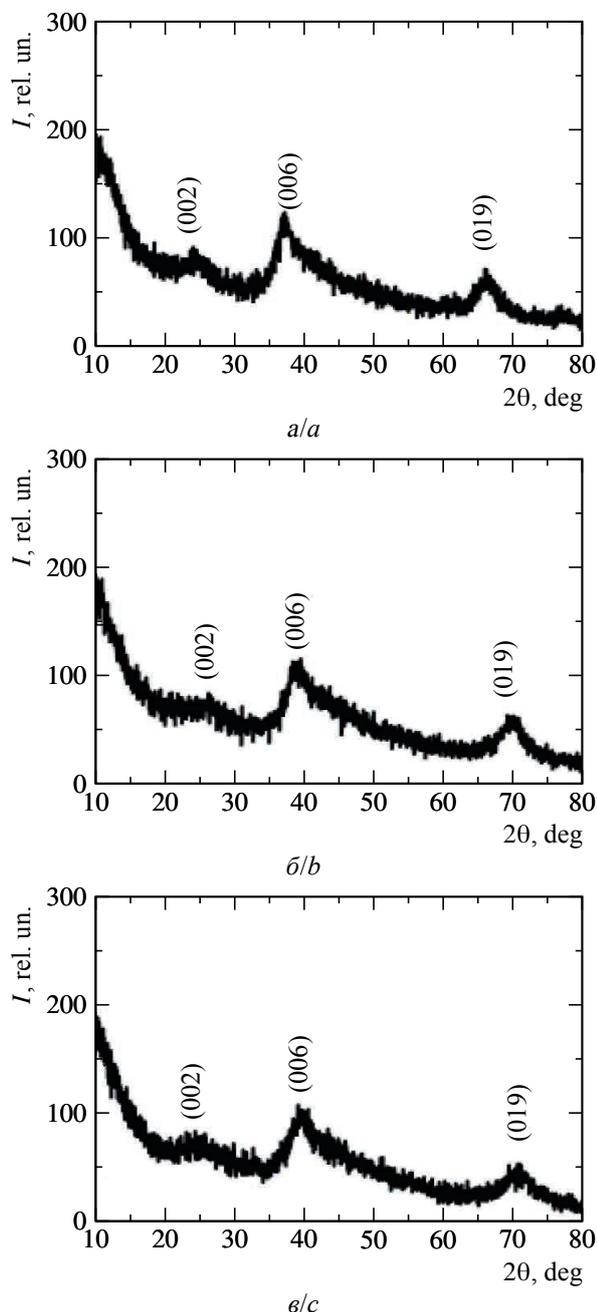


Рис. 1. Дифрактограммы MnO₂, полученного при химическом осаждении с использованием в качестве восстановителя изопропилового спирта (а), изобутилового спирта (б), изоамилового спирта (в)

Fig. 1. XRD patterns of MnO₂ obtained by chemical deposition using isopropyl alcohol (a), isobutyl alcohol (b) and isoamyl alcohol as a reducing agent (c)

Циклические вольтамперные кривые для угольного и композитных электродов со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с представлены на рис. 2. Удельная емкость для композитов больше, чем для угольного электрода (табл. 1). Наибольшее значение $C_{уд}$ при всех скоростях развертки наблюдается для варианта 3, синтезированного с использованием изоамилового спирта.

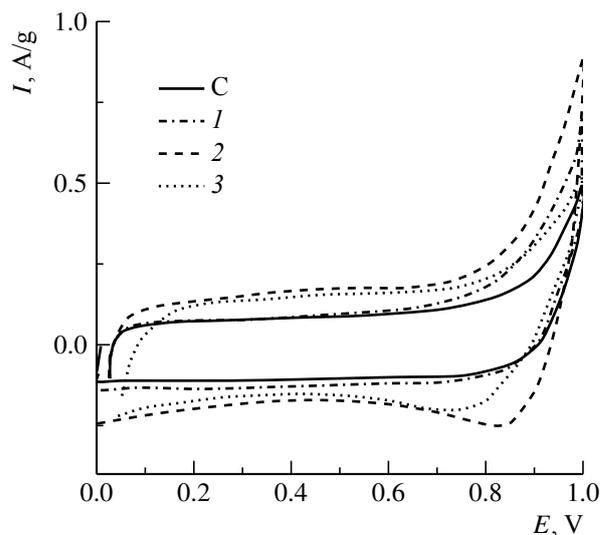


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы угольного и композитных электродов, снятые при скорости развертки потенциала 2 мВ/с

Fig. 2. Cyclic voltammograms of carbon and composite electrodes made at scanning rate of 2 mV·s⁻¹

Таблица 1 / Table 1

Удельная емкость $C_{уд}$ (Ф/г) электродов при разной скорости развертки потенциала v , мВ/с

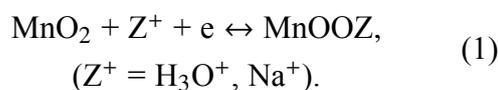
Specific capacity C_{sp} of the electrodes at different potential scan rates v , mV·s⁻¹

Вариант электрода	Удельная ёмкость, Ф/г				
	v , мВ/с				
	2	5	10	25	50
Угольный	50	47	44	40	34
1	61	56	49	34	23
2	81	78	69	52	35
3	95	87	74	64	44

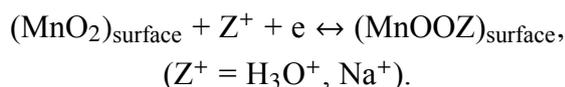
Псевдоёмкость оксида марганца обусловлена окислительно-восстановительной реакцией перехода Mn(IV)/Mn(III). Механизм сохранения энергии в электродах

C/MnO₂ основан на сочетании двойно-слойного процесса и фарадеевской окислительно-восстановительной реакции, которая протекает на границе раздела между оксидом и раствором электролита, обеспечивая таким образом псевдоемкость [15]:

Существуют два механизма, объясняющие псевдоемкостное поведение композитных электродов. Первый основан на интеркаляции – деинтеркаляции протонов и катионов щелочных металлов в мезопоры оксида марганца при восстановлении и окислении (1):



Другой механизм основан на поверхностной адсорбции-десорбции катионов (Z⁺) на электроде из MnO₂ (2) [16]:



Гальваностатические кривые заряда-разряда для угольного электрода и композитов C/MnO₂ при удельном токе 0.4 А/г и 1.5 А/г представлены на рис. 3.

Линейные наклоны и симметричность кривых указывают на хорошую электрохимическую обратимость процесса заряда-разряда. Для композитных материалов 1, 2, 3 наблюдается увеличение удельной емкости (табл. 2). Кроме того, композитные материалы 2 и 3 могут работать при высоких токах до 2 А/г, в отличие от угольного электрода и композита 1, максимальное значение которых ограничено удельным током заряда-разряд 1.5 А/г (см. табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Удельная емкость $C_{\text{уд}}$ (Ф/г) электродов при токах $I_{\text{уд}} = 0.2\text{--}2$ А/г

Specific capacity C_{sp} (F·g⁻¹) of the electrodes at currents $I_{\text{sp}} = 0.2\text{--}2$ A·g⁻¹

Вариант электрода	Удельная ёмкость, Ф/г									
	$I_{\text{уд}}, \text{А/г}$									
	0.2	0.4	0.5	0.7	1.0	1.2	1.5	1.7	1.9	2.0
Угольный	56	51	48	46	45	44	42	–	–	–
1	89	75	68	60	54	50	48	32	–	–
2	90	82	79	75	70	62	57	51	44	38
3	116	103	93	82	75	71	69	63	57	53

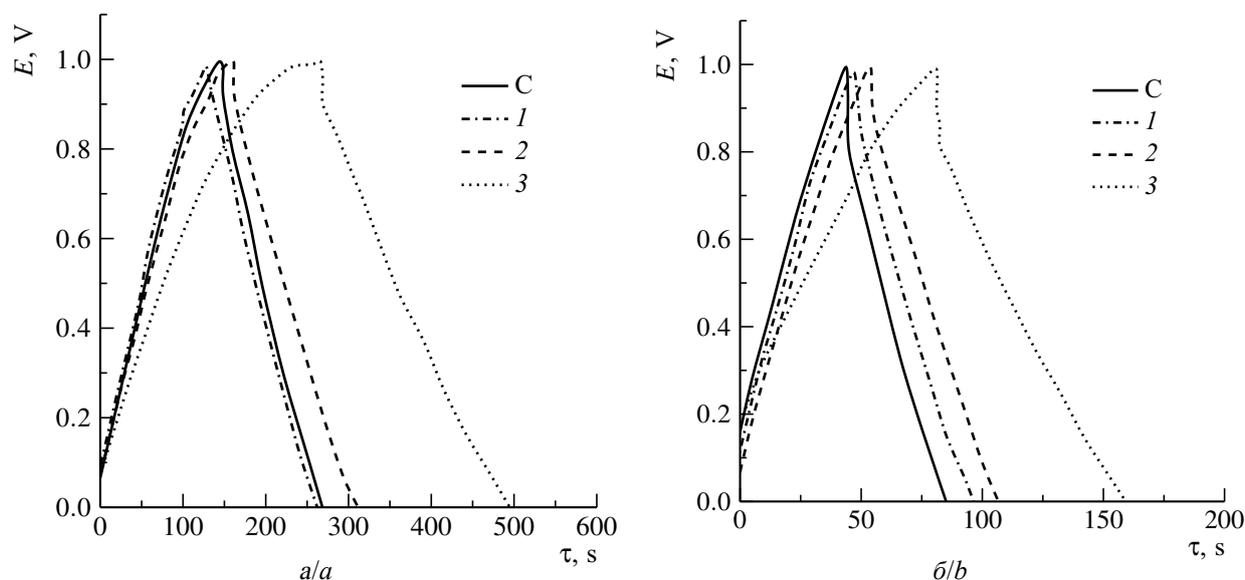


Рис. 3. Гальваностатические заряд-разрядные кривые для угольного и композитных электродов, полученные при $I_{\text{уд}} = 0.4$ А/г (а) и $I_{\text{уд}} = 1.5$ А/г в 1 М растворе Na₂SO₄ (б)

Fig. 3. Galvanostatic charge-discharge curves for carbon and composite electrodes obtained at the current density of 0.4 A·g⁻¹ (a) and 1.5 A·g⁻¹ (b), recorded in 1 M Na₂SO₄ solution

Диаграммы Найквиста, полученные методом электрохимического импеданса для угольных и композитных электродов, представлены на рис. 4. Спектры состоят из полуокружности в области высоких частот,

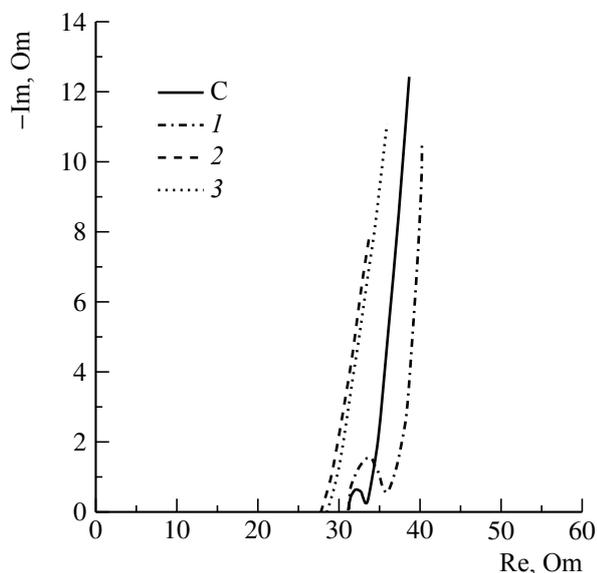


Рис. 4. Спектры импеданса угольного и композитных электродов

Fig. 4. Impedance spectra of carbon and composite electrodes

а в области низких частот наблюдается вертикальная линия, характерная для конденсаторного элемента, угол наклона которой близок к 90°. Полученные экспериментальные данные обрабатывали при помощи эквивалентной схемы (рис. 5) [17].

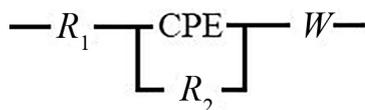


Рис. 5. Эквивалентная электрическая схема для обработки спектров электрохимического импеданса [17]

Fig. 5. Equivalent electrical circuit for the processing of electrochemical impedance spectra [17]

В этой схеме R_1 – сопротивление раствора, R_2 – сопротивление переноса заряда, W – диффузионный импеданс Варбурга, CPE – элемент постоянной фазы, который моделирует электрическую емкость

и учитывает пористость и неоднородность поверхности углеродного электрода. Найденные параметры схемы представлены в табл. 3.

Таблица 3 / Table 3

Значения параметров эквивалентной схемы импеданса для угольного и композитных электродов в 1 М растворе Na₂SO₄

Values of the parameters of the equivalent impedance circuit for carbon and composite electrodes in 1 M Na₂SO₄ solution

Электрод	R_1 , Ом·см ²	R_2 , Ом·см ²
Угольный	31	2
1	31	5
2	30	0.5
3	27	0.2

Значения сопротивления электролита R_1 находятся в диапазоне 27–31 Ом. Наименьшее сопротивление переноса заряда наблюдается для композитов 2 и 3, для образца 1 сопротивление переноса заряда увеличивается в 2.5 раза по сравнению с угольным электродом. Следовательно, в случае композитов 2 и 3 формируется мезопористая структура с оптимальным размером пор и удельной площадью поверхности, что способствует наибольшему проявлению псевдоемкостных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что электрохимические характеристики композитных электродов определяются структурными особенностями оксида марганца, полученного с применением разных органических восстановителей. Показано, что композит 3, содержащий оксид марганца, полученный с использованием в качестве восстановителя изоамилового спирта, имеет высокие емкостные характеристики по результатам всех электрохимических исследований. Таким образом, этот композит можно рассматривать как перспективный электродный материал для электрохимических конденсаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He S., Hu C., Hou H., Chen W. Ultrathin MnO₂ nanosheets supported on cellulose based carbon papers for high-power supercapacitors // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 246. P. 754–761. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.038>
2. Нижегородова А. О., Кондратьев В. В. Синтез и электрохимические свойства композитных материалов на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями диоксида марганца // *Электрохимия*. 2014. Т. 50, № 12. С. 1292–1298. <https://doi.org/10.7868/S0424857014120056>
3. Вольфович Ю. М. Электрохимические суперконденсаторы // *Электрохимия*. 2021. Т. 57, № 4. С. 197–238. <https://doi.org/10.31857/S0424857021040101>
4. Dai Y., Chen L., Babayan V., Cheng Q., Saha P., Jiang H., Li C. Ultrathin MnO₂ nanoflakes grown on N-doped carbon nanoboxes for high-energy asymmetric supercapacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 21337–21342. <https://doi.org/10.1039/C5TA06958K>
5. Hou D., Tao H., Zhu X., Li M. Polydopamine and MnO₂ core-shell composites for high-performance supercapacitors // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 419. P. 580–585. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.080>
6. Lang J. W., Yan X. B., Yuan X. Y., Yang J., Xue Q. J. Study on the electrochemical properties of cubic ordered mesoporous carbon for supercapacitors // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 10472–10478. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.017>
7. Vangari M., Pryor T., Jiang L. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods // *J. Energy Eng.* 2012. Vol. 139. P. 72–79. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000102](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102)
8. Wang J.-G., Yang Y., Huang Z.-H., Kang F. Effect of temperature on the pseudo-capacitive behavior of freestanding MnO₂@carbon nanofibers composites electrodes in mild electrolyte // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 224. P. 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.075>
9. Wang T., Song D., Zhao H., Chen J., Zhao C., Chen L., Chen W., Zhou J., Xie E. Facilitated transport channels in carbon nanotube/carbon nanofiber hierarchical composites decorated with manganese dioxide for flexible supercapacitors // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 274. P. 709–717. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.102>
10. Subramanian V., Zhu H., Wei B. Alcohol-assisted room temperature synthesis of different nanostructured manganese oxides and their pseudocapacitance properties in neutral electrolyte // *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 453. P. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.01.042>
11. Wang X., Wang X., Huang W., Sebastian P. J., Gamboa S. Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO₂ nanowire arrays // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 140. P. 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.033>
12. Cao J., Wang Y., Zhou Y., Ouyang J. H., Jia D., Guo L. High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO₂ and graphene electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2013. Vol. 689. P. 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.10.024>
13. Pabst W., Gregorová E. Characterization of Particles and Particle Systems. ICT Prague, 2007. 122 p.
14. Бойцова О. В., Шекунова Т. О., Баранчиков А. Е. Синтез нанокристаллического диоксида марганца в условиях гидротермально-микроволновой обработки // *Журнал неорганической химии*. 2015. Т. 60, № 5. С. 612–617. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050025>
15. Hatzell K. B., Fan L., Beidaghi M., Boota M., Pomerantseva E., Kumbur E. C., Gogotsi Yu. Composite manganese oxide percolating networks as a suspension electrode for an asymmetric flow capacitor // *Applied Materials Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 8886–8893. <https://doi.org/10.1021/am501650q>
16. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor // *Chemistry of Materials*. 2004. Vol. 16. P. 3184–3190. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>
17. Zhang Y., Zu L., Lian H., Hu Z., Jiang Y., Liu Y., Wang X., Cui X. An ultrahigh performance supercapacitors based on simultaneous redox in both electrode and electrolyte // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 694. P. 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.302>

REFERENCES

1. He S., Hu C., Hou H., Chen W. Ultrathin MnO₂ nanosheets supported on cellulose based carbon papers for high-power supercapacitors. *J. Power Sources*, 2014, vol. 246, pp. 754–761. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.038>
2. Nizhegorodova A. O., Kondratiev V. V. Synthesis and Electrochemical Properties of Composite Materials Based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene with Manganese Dioxide Inclusions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, vol. 50, no. 12, pp. 1157–1163. <https://doi.org/10.1134/S1023193514120052>
3. Volkovich Yu. M. Electrochemical supercapacitors. *Elektrokhimiya*, 2021, vol. 57, no. 4,

pp. 197–238. (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0424857021040101>

4. Dai Y., Chen L., Babayan V., Cheng Q., Saha P., Jiang H., Li C. Ultrathin MnO₂ nanoflakes grown on N-doped carbon nanoboxes for high-energy asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 21337–21342. <https://doi.org/10.1039/C5TA06958K>

5. Hou D., Tao H., Zhu X., Li M. Polydopamine and MnO₂ core-shell composites for high-performance supercapacitors. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 419, pp. 580–585. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.080>

6. Lang J. W., Yan X. B., Yuan X. Y., Yang J., Xue Q. J. Study on the electrochemical properties of cubic ordered mesoporous carbon for supercapacitors. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 10472–10478. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.017>

7. Vangari M., Pryor T., Jiang L. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. *J. Energy Eng.*, 2012, vol. 139, pp. 72–79. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000102](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102)

8. Wang J.-G., Yang Y., Huang Z.-H., Kang F. Effect of temperature on the pseudo-capacitive behavior of freestanding MnO₂@carbon nanofibers composites electrodes in mild electrolyte. *J. Power Sources*, 2013, vol. 224, pp. 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.075>

9. Wang T., Song D., Zhao H., Chen J., Zhao C., Chen L., Chen W., Zhou J., Xie E. Facilitated transport channels in carbon nanotube/carbon nanofiber hierarchical composites decorated with manganese dioxide for flexible supercapacitors. *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, pp. 709–717. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.102>

10. Subramanian V., Zhu H., Wei B. Alcohol-assisted room temperature synthesis of different nanostructured manganese oxides and their

pseudocapacitance properties in neutral electrolyte. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, vol. 453, pp. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.01.042>

11. Wang X., Wang X., Huang W., Sebastian P. J., Gamboa S. Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO₂ nanowire arrays. *J. Power Sources*, 2005, vol. 140, pp. 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.033>

12. Cao J., Wang Y., Zhou Y., Ouyang J. H., Jia D., Guo L. High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO₂ and graphene electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 2013, vol. 689, pp. 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.10.024>

13. Pabst W., Gregorová E. Characterization of Particles and Particle Systems. ICT Prague, 2007. 122 p.

14. Boytsova O. V., Shekunova T. O., Baranchikov A. E. Nanocrystalline manganese dioxide synthesis by microwave-hydrothermal treatment. Russian. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 60, no. 5, pp. 546–551. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050025>

15. Hatzell K. B., Fan L., Beidaghi M., Boota M., Pomerantseva E., Kumbur E. C., Gogotsi Yu. Composite manganese oxide percolating networks as a suspension electrode for an asymmetric flow capacitor. *Applied Materials Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 8886–8893. <https://doi.org/10.1021/am501650q>

16. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chemistry of Materials*, 2004, vol. 16, pp. 3184–3190. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>

17. Zhang Y., Zu L., Lian H., Hu Z., Jiang Y., Liu Y., Wang X., Cui X. An ultrahigh performance supercapacitors based on simultaneous redox in both electrode and electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 694, pp. 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.302>

Поступила в редакцию 18.08.2021 / После рецензирования 28.08.2021 / Принята 06.09.2021
Received 18.08.2021 / Revised 28.08.2021 / Accepted: 06.09.2021

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 164–170

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 164–170

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-164-170>

Article

Influence of impurities of the transitional metals Fe, Ni, and Co on the hydrolysis kinetics of BH_4^- ions in alkaline solutions

I. M. Gamayunova

Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Irina M. Gamayunova, <https://orcid.org/0000-0002-6958-6711>, gamay-irina@yandex.ru

Abstract. The influence of small amounts of the Fe, Co, and Ni impurities on the spontaneous hydrolytic process of borohydride was studied within a temperature range of 60–100°C. The object under study was a simulated solution containing 9.53 M of OH^- ions and 0.14 M of BH_4^- ions, used as a fuel for borohydride fuel cells. The rate constant k of borohydride hydrolysis for a small amount of impurities at different temperature was estimated. The lowest non-accelerating concentrations of the impurities were established (~10 ppm for iron; ~1 ppm for cobalt). The strongest accelerating effect on the hydrolysis of BH_4^- ions was rendered by nickel impurities: self-hydrolysis was accelerated by 1.2 times for 1 ppm Ni. The ambiguous trend of the kinetic curves does not allow to accurately estimate the activation energy; however, the increased temperature enhances the catalytic effect of hydrolysis acceleration according to Arrhenius' equation.

Keywords: borohydride, hydrolysis reaction, rate constant, activation energy

For citation: Gamayunova I. M. The influence of impurities of the transition metals Fe, Ni, and Co on hydrolysis kinetics of BH_4^- ions in alkaline solutions. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 164–170 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-164-170>

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

Научная статья

УДК 651.357

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Fe, Ni И Co НА КИНЕТИКУ ГИДРОЛИЗА BH_4^- -ИОНОВ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

И. М. Гамаюнова

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83*

Гамаюнова Ирина Михайловна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической химии, <https://orcid.org/0000-0002-6958-6711>, gamay-irina@yandex.ru

Аннотация. Исследовалось влияние небольших количеств примесей Fe, Co и Ni на самопроизвольный процесс гидролиза борогидрида в интервале температур 60–100°C. Исследуемый объект представлял собой модельный раствор, содержащий 9.53 М OH^- -ионов и 0.14 М BH_4^- -ионов и используемый в качестве топлива для борогидридных топливных элементов. Оценена константа скорости гидролиза борогидрида k для небольшого количества примесей при разных температурах. Установлены самые низкие не ускоряющие гидролиз концентрации примесей (~10 ppm для железа; ~1 ppm для кобальта). Наибольшее ускоряющее действие на гидролиз BH_4^- -ионов оказали примеси никеля: самогидролиз ускорился в 1.2 раза для 1 ppm Ni. Неоднозначный ход кинетических кривых не позволяет точно оценить энергию активации, однако увеличение температуры усиливает каталитический эффект ускорения гидролиза в полном соответствии с уравнением Аррениуса.

Ключевые слова: борогидрид, реакция гидролиза, константа скорости, энергия активации

Для цитирования: Гамаюнова И. М. Влияние примесей переходных металлов Fe, Ni и Co на кинетику гидролиза BH_4^- -ионов в щелочных растворах // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 164–170. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-164-170>

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

Introduction

Alkaline solutions of some borohydrides (LiBH_4 , NaBH_4 , and KBH_4) are used as fuel in direct borohydride fuel cells (DBFC) and hydrogen generators (HG) [1–7]. In such devices, borohydrides are used as suspensions or concentrated aqueous solutions with dissolved hydroxides as additives to stabilize the system by preventing BH_4^- hydrolysis as well as to determine and control its chemical and electrochemical activity [8]. During DBFC functioning, borohydrides are oxidized according to the model of fuel transformation at discharging [9], releasing the contained hydrogen and being converted into borates. The performance of such a fuel system is determined by the solubility of their components [10–12]. Nowadays, a large number of papers are devoted to describing the properties of alkaline aqueous solutions of borohydrides [13]. Special attention is paid to the self-destruction of kinetics of BH_4^- ions in solution, as well as to the influence of various factors, such as temperature, pH, and impurities (pollutions) on the hydrolysis rate [14–17]. Studying the acceleration of borohydride hydrolysis is very important for the development of hydrogen storage technologies [18–21]. The key factors of this hydrolytic process acceleration are increased temperatures and the presence of impurities in the borohydride fuel [22, 23]. The borohydride fuel is prepared with the help of industrial equipment and during this process the occurrence of various impurities is possible. The ions of various metals are the most probable type of pollution, which possess catalytic activity and accelerate the borohydride destruction rate.

The present paper is devoted to studying the influence of small quantities of Fe, Co, and Ni on the spontaneous borohydride hydrolytic process within the temperature range of 60–100°C. Direct experimental data of the decomposition rate of solutions containing BH_4^- and OH^- ions with metal impurities measured at several temperatures allowed us to estimate the maximum allowable concentration of impurities of each metal, which does not affect the rate of borohydride self-decomposition.

1. Materials and methods

The object under study was a model solution containing 9.53 M of OH^- ions (11.61 wt%) and 0.14 M of BH_4^- ions (0.15 wt%) used as a fuel for DBFC. The detailed characterization of this solution is given in [17]. The hydrogen storage capacity of this solution is 0.09 wt%. The density of this model solution is $1.3976 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ at 25°C.

The composition of the mixture under study was calculated from the main substance content in the reagents used. Chemically pure NaBH_4 , KBH_4 , NaOH , and KOH (“Ecos” and “Aviabor”, Russian Federation) and distilled water without carbon dioxide were used to prepare original borohydride solutions (the “pure solution”). The composition of the solution was verified by the quantitative chemical analysis (acid-base and iodometric titration).

The content of OH^- , CO_3^{2-} ions and the sum of $\text{BO}_2^- + \text{BH}_4^-$ ions were determined by acid-base titration. For this purpose, a sample of the liquid solution (0.2–0.5 g) was quantitatively transferred into a glass for titration, with further diluting with distilled water up to 50 mL. The titration was done

with a 1 mol·L⁻¹ HCl solution under permanent stirring using a magnetic stirrer. The titrant flow on the sampling was 6–14 mL. The potentiometric titration was started from the initial pH of solution (as ordinarily pH was 11–13) and carried out to pH ≈ 2–3. Titration curves (the integral and differential curves) were processed by computer fitting of experimental and calculated titration curves as described in [24]. The simulated curve of acid-base titration was calculated by the Eq. (1):

$$V_{\text{HCl_fit}} = \frac{V_0 + V_{\text{HCl}}}{N_{\text{HCl}}} \left\{ C_{\text{OH}^-} + C_{\text{BH}_4^- + \text{BO}_2^-} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - \left([\text{BH}_4^-] + [\text{BO}_2^-] \right) + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] \right\} \quad (1)$$

where V_0 is the volume of analyzed solution; V_{HCl} is the volume of titrant; N_{HCl} is the normality of titrant; C_{OH^-} , $C_{\text{BH}_4^- + \text{BO}_2^-}$ are the initial molar concentrations of ions; $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{BH}_4^-]$, $[\text{BO}_2^-]$, $[\text{HCO}_3^-]$ and $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ are the current equilibrium molar concentrations of ions.

The fitting of experimental and calculated titration curves allows us to define the quantity of components (n_{OH^-} , $n_{\text{BH}_4^- + \text{BO}_2^-}$, $n_{\text{CO}_3^{2-}}$) in probe. The content of BO_2^- ions was calculated by the difference of “general boron” minus borohydride:

$$n_{\text{BO}_2^-} = n_{\text{BH}_4^- + \text{BO}_2^-} - n_{\text{BH}_4^-} \quad (2)$$

The content of BH_4^- ions was determined by iodometric titration selectively.

Chemically pure salts $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{NiSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (“Ecos” and “Aviabor”, Russian Federation) were used as the sources of metal impurities into the “pure solution”. All the solutions were prepared counting on the mass content of the metal ion. At first, the borohydride solution with 1 wt. % of the metal ion as the impurity was prepared and then it was diluted by adding a certain quantity of the filtrate to prepare borohydride solution with a certain amount of the impurities. For example, 2 g of the borohydride solution with 1 wt. % Fe were mixed with 18 g of the original solution to prepare 20 g of the

fuel mixture with 0.1 wt. % Fe. The weighing was done on a VLT-150-P laboratory electronic digital balance with the accuracy of ±0.001 g.

Each solution was kept at room temperature for ~20 min. 30 g of each solution was placed into a hermetically sealed Teflon[®] pot. The solutions were stored at a fixed temperature in a SNOL58/350 thermobox. The temperature range 60–100°C was chosen because of practical reasons. Below 60°C, hydrolysis in the alkaline solution proceeds with a low rate whose exact determination becomes very difficult. Heating above 100°C results in very intense decomposition and significant scattering of replicate experiments due to the fact that sampling may be accompanied by water evaporation and carbon dioxide absorption from the air by the hot concentrated alkaline solution.

The samples were periodically taken from each pot for chemical analysis. The first sample was taken in 30 min, further sampling was usually done 1 or 2 times per day (the schedule was adjusted depending on the hydrolysis rate). The whole cycle of observations could last several weeks. The boiling temperatures of the solutions considerably exceeded 100°C, so water evaporation from any pot did not exceed 50 mg per day at the highest temperature. The pots were weighed before and after every sampling, the loss of weight was taken into account to correct the composition. Sampling and sample preparation for iodometric titration (~10 min) and the iodometric titration itself (~2 min) were performed at room temperature; hence, borohydride self-hydrolysis was negligible.

Iodometric titration was used for borohydride analysis. The liquid sample of 0.2–0.5 g was quantitatively transferred into a 100 mL flask and brought to the mark with a 1 mol·L⁻¹ NaOH solution. Then, a 5 mL aliquot was sampled, transferred into a glass for titration, brought to 50 mL with a 1 mol·L⁻¹ NaOH solution with further titration with a 0.1 mol·L⁻¹ standard iodine solution. Titration was conducted by means of an automatic titrator ATP-02 (“Aquilon”,

Russian Federation) with a platinum indicator electrode, a glass reference electrode, and a magnetic stirrer. Precise titrant feed in the course of titration (an accuracy of $\pm 1 \mu\text{L}$) with computer recording of titration curves and computer fitting of experimental and calculated curves of acid-base and iodometric titrations provided the high reliability of our results [24].

2. Results and discussion

The detailed mathematical description of the kinetic curves of borohydride hydrolysis is presented in [17]. Three parts can be resolved on the kinetic curves of borohydride decomposition in the pure solution and the solution with impurities. Our experimental data completely correspond to the regularities reported in [17]. They are:

- the part characterizing the initial fast linear decomposition (Fig. 1, *a*), according to

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = k\tau; \quad (3)$$

- the part characterizing the subsequent retarded decomposition by the logarithmic law (Fig. 1, *b*), according to

$$\ln \frac{v_0}{v} = k\tau; \quad (4)$$

- the part characterizing the further slower decomposition (Fig. 1, *c*), according to

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{v_0}{v} = k - h\tau, \quad (5)$$

where τ is the storage period; v is the mol number of borohydride at the instant τ ; v_0 is the mol number of borohydride at the initial instant of time $\tau = 0$; k is the kinetic constant; h is the correction parameter.

The kinetic curves in the $\frac{v_0 - v}{v_0}$ vs. τ coordinates (Fig. 1, *a*) represent straight lines leaving zero with their slope equal to the kinetic constant k at small degrees of borohydride decomposition (until 10–15 wt. %). The linear dependence in the $\ln \frac{v_0}{v}$ vs. τ coordinates (Fig. 1, *b*) with the k slope was observed at 40–50 wt. % of borohydride decomposition. The hydrolytic borohydride process in the pure

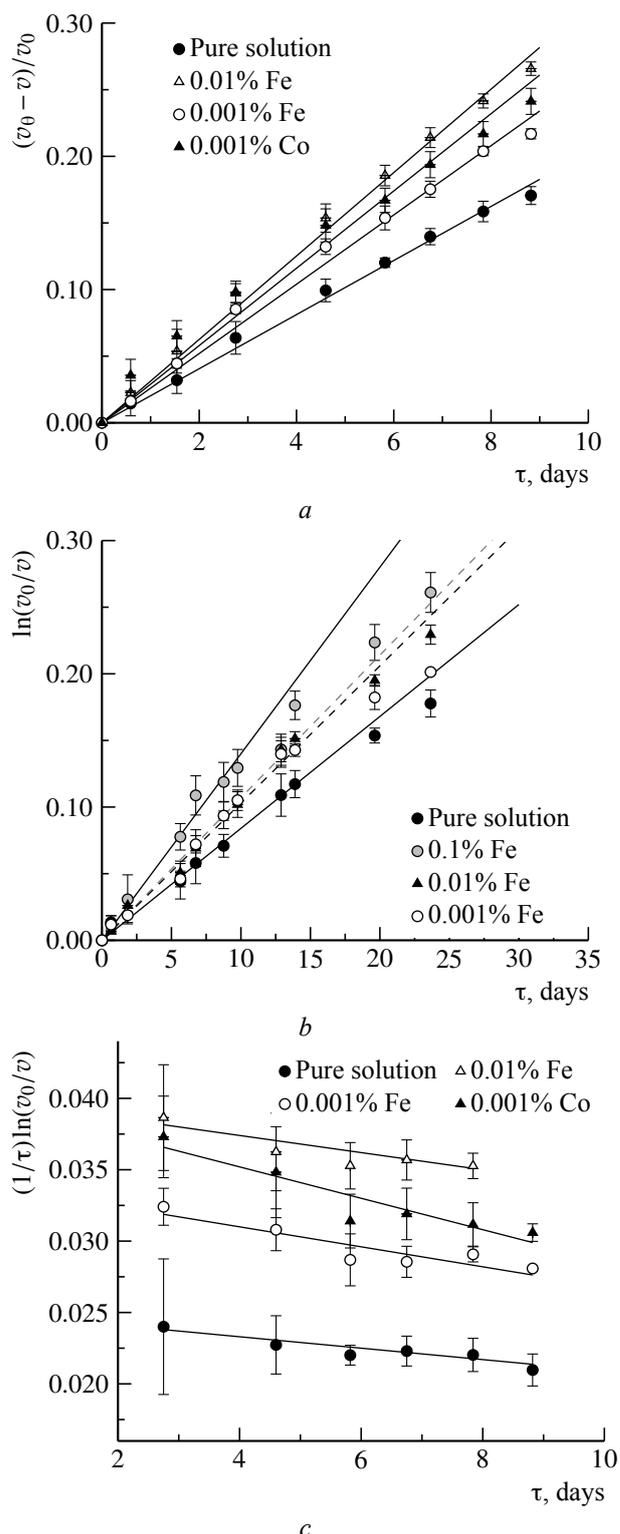


Fig. 1. Time dependences of the borohydride decomposition degree: *a* – the linear dependence at 80°C according to Eq. (3); *b* – the semi-logarithmic dependence at 60°C, the straight lines correspond to Eq. (4); *c* – the linear dependences at 80°C according to Eq. (5)

solution and the solution with impurities was slowed down at high degrees of borohydride decomposition (> 50 wt. %).

Our results of determination of the effective kinetic constant k using Eq. (4) are summarized in Table 1 and presented in Fig. 2 in the Arrhenius ($\ln(k)$ vs. $1/T$) coordinates according to

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (6)$$

where E_a is the activation energy, R is the gas constant, T is absolute temperature, k_0 is the pre-exponential factor.

The temperature dependence of k is satisfactorily described by Eq. (6) for all the solutions studied; the approximating equations are shown in Fig. 2. As it should be expected, the chemical stability of any solution decreases with the temperature increasing and the concentration of metal impurities. All the impurities raised the activation energy E_a of the BH_4^- hydrolysis from 32 up to 40–50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Table 1).

No increase in the borohydride hydrolysis rate can be reliably recorded for the solution with 10 ppm Fe in comparison with the original one. The increase in the Fe concentration in

the solution up to 100 ppm promotes the decomposition of BH_4^- ions appreciably. The borohydride self-destruction is accelerated by 1.5–4 times for 1000 ppm Fe.

The catalytic activity of Co influences the hydrolysis rate much more strongly in comparison with Fe. For example, the borohydride solution with 1000 ppm Co decomposes completely at the temperature of 100°C after 20 h of storage. The concentration of BH_4^- ions in the solution with the same content of Co decreases twice at 25°C at once after solution preparation in comparison with the original solution. The least accelerating effect on the hydrolysis of BH_4^- ions was rendered by the 1 ppm Co impurity. The borohydride self-destruction was accelerated by 1.4–2 times for 10 ppm Co.

The strongest accelerating effect on the hydrolysis of BH_4^- ions was rendered by nickel impurities: the total self-destruction of BH_4^- was finished at the temperature of 70°C after 24-h storage of the solution with 1000 ppm Ni. The minimal content of nickel accelerates the borohydride decomposition by 1.3 times for 1 ppm Ni. The 10-fold increase in the Ni concentration promoted the hydrolysis process of BH_4^- by 1.7 times.

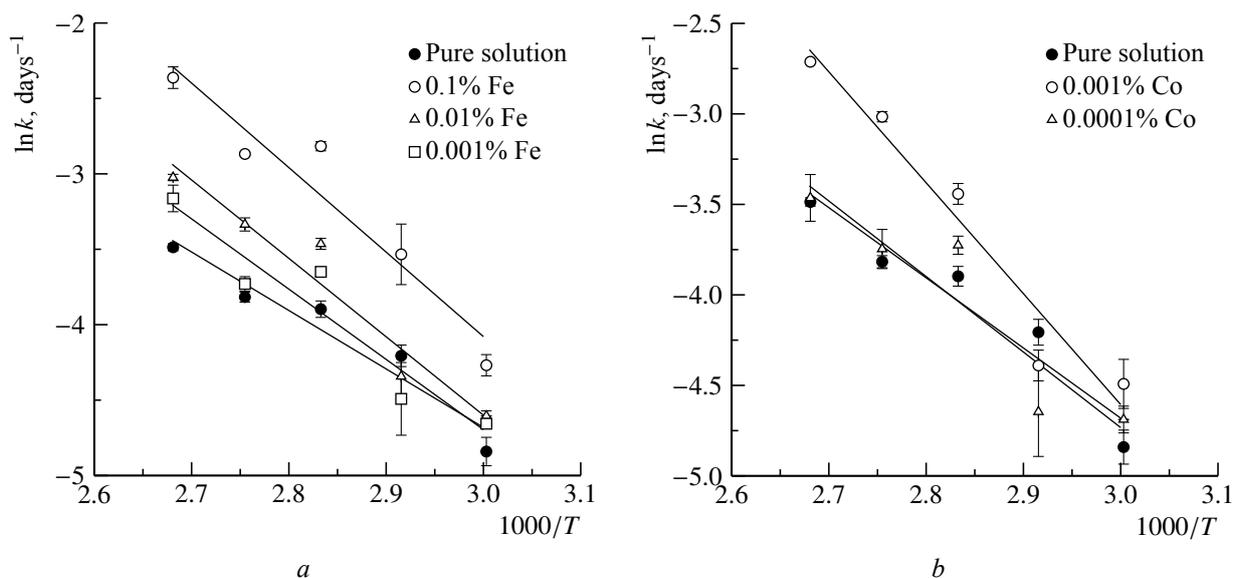


Fig. 2. Temperature dependences of the effective rate constant of BH_4^- hydrolysis in the different solutions: *a* – impurities Fe, *b* – impurities Co

Table 1

Characterization of the solutions under study: Their composition, effective constants of the hydrolysis rate k at several temperatures and kinetic parameters

Solution	Rate constant k [day^{-1}] at several temperatures [$^{\circ}\text{C}$]					$\ln k_0$	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
	60	70	80	90	100		
Pure solution	0.0079 ± 0.0007	0.0149 ± 0.0011	0.0203 ± 0.0011	0.0220 ± 0.0007	0.0306 ± 0.0007	6.9 ± 0.7	32 ± 2
Fe, 1000 ppm	0.0140 ± 0.0008	0.029 ± 0.006	0.060 ± 0.002	0.0568 ± 0.0007	0.094 ± 0.006	12.7 ± 0.3	46.6 ± 0.8
Fe, 100 ppm	0.0100 ± 0.0003	0.013 ± 0.002	0.0313 ± 0.0011	0.0356 ± 0.0014	0.0486 ± 0.0009	11.0 ± 0.4	43 ± 1
Fe, 10 ppm	0.0095 ± 0.0003	0.011 ± 0.003	0.0260 ± 0.0007	0.0240 ± 0.0010	0.042 ± 0.004	9.3 ± 0.4	39 ± 1
Co, 10 ppm	0.0112 ± 0.0016	0.0124 ± 0.0011	0.032 ± 0.002	0.0490 ± 0.0014	0.0664 ± 0.0003	14 ± 1	51 ± 3
Co, 1 ppm	0.0092 ± 0.0007	0.010 ± 0.002	0.0241 ± 0.0013	0.024 ± 0.003	0.031 ± 0.004	8 ± 1	35 ± 3
Ni, 10 ppm	–	0.0267 ± 0.0014	–	–	–	–	–
Ni, 1 ppm	–	0.0188 ± 0.0015	–	–	–	–	–

Conclusions

The catalytic effect of the impurities of Fe, Co, and Ni on the borohydride hydrolytic process acceleration was established. The catalytic activity of these metals takes place without changing the kinetic regularities of the hydrolysis of BH_4^- ions and increases in the row $\text{Fe} \ll \text{Co} < \text{Ni}$. The rate constant k of borohydride hydrolysis for several impurities at various temperatures has been estimated. The lowest non-accelerating concentrations of impurities were established (~ 10 ppm for Fe; ~ 1 ppm for Co). The concentrations of the

impurities which significantly accelerate the hydrolysis of BH_4^- ions were also established too (~ 100 ppm for Fe; ~ 10 ppm for Co). The strongest accelerating effect on the hydrolysis of BH_4^- ions was rendered by nickel impurities: the self-destruction was accelerated by 1.3 times for 1 ppm Ni and by 1.8 times for 10 ppm Ni. The 75–87% fraction of borohydride decomposes during the first day of storage at 70°C at the Ni content of 100 ppm. The increased temperatures enhance the catalytic effect of hydrolysis acceleration in the fair conformity with Arrhenius' equation.

REFERENCES

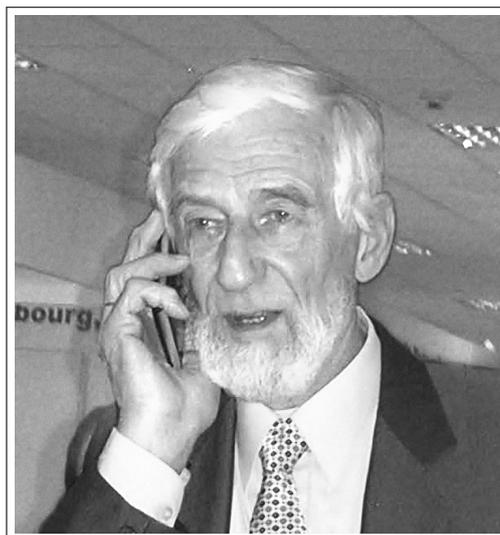
1. Ould-Amara S., Dillet J., Didierjean S., Chatenet M., Maranzana G. Operating heterogeneities within a direct borohydride fuel cell. *J. Power Sources*, 2019, vol. 439, article no. 227099. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227099>
2. Lee C. J., Kim T. Hydrogen supply system employing direct decomposition of solid-state NaBH_4 . *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, iss. 5, pp. 2274–2282. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.032>
3. Ponce de Leon C., Walsh F. C., Pletcher D., Browning D. J., Lakeman J. B. Direct borohydride fuel cells. *J. Power Sources*, 2006, vol. 155, pp. 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.011>
4. Demirci U. B. The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, iss. 6, pp. 2673–2691. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.067>

5. Wee J.-H. Which type of fuel cell is more competitive for portable application: Direct methanol fuel cells or direct borohydride fuel cells? *J. Power Sources*, 2006, vol. 161, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.032>
6. Demirci U. B. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. *J. Power Sources*, 2007, vol. 169, pp. 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.050>
7. Braesch G., Wang Z., Sankarasubramanian S., Oshchepkov A. G., Bonnefont A., Savinova E. R., Ramani V., Chatenet M. A High performance direct borohydride fuel cell using bipolar interfaces and noble metal-free Ni-based anodes. *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, iss. 39, pp. 20543–20552. <https://doi.org/10.1039/d0ta06405j>
8. Demirci U. B., Miele P. Sodium borohydride versus ammonia borane, in hydrogen storage and direct fuel cell applications. *Energy Environ. Sci.*, 2009, vol. 2, pp. 627–637. <https://doi.org/10.1039/B900595A>
9. Churikov A. V., Romanova V. O., Churikov M. A., Gamayunova I. M. A model of fuel transformation at discharge of direct borohydride fuel cell. *International Review of Chemical Engineering*, 2012, vol. 4, pp. 263–268.
10. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Churikov M. A., Smotrov M. P., Kazarinov I. A. Phase diagrams of the ternary systems $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KBH}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, and $\text{KBO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ at -10°C . *J. Chem. and Eng. Data*, 2011, vol. 56, pp. 9–13. <https://doi.org/10.1021/je100576m>
11. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Churikov M. A., Gamayunova I. M. Temperature-induced transformation of the phase diagrams of ternary systems $\text{NaBO}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KBO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. and Eng. Data*, 2011, vol. 56, pp. 383–389. <https://doi.org/10.1021/je1007422>
12. Churikov A. V., Zapsis K. V., Ivanishchev A. V., Sychova V. O. Temperature-induced transformation of the phase diagrams of ternary systems $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KBH}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. and Eng. Data*, 2011, vol. 56, pp. 2543–2552. <https://doi.org/10.1021/je200065s>
13. Minkina V. G., Shabunya S. I., Kalinin V. I., Martynenko V. V., Smirnova A. L. Long-term stability of sodium borohydrides for hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, pp. 5629–5635. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.037>
14. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Gamayunova I. M., Ushakov A. V. Density calculations for $(\text{Na}, \text{K})\text{BH}_4 + (\text{Na}, \text{K})\text{BO}_2 + (\text{Na}, \text{K})\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ solutions used in hydrogen power engineering. *J. Chem. and Eng. Data*, 2011, vol. 56, pp. 3984–3993. <https://doi.org/10.1021/je200216n>
15. Liu B. H., Li Z. P. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *J. Power Sources*, 2009, vol. 187, pp. 527–534. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.032>
16. Yu L., Pellechia P., Matthews M. A. Kinetic models of concentrated NaBH_4 hydrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, iss. 1, pp. 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.105>
17. Churikov A. V., Gamayunova I. M., Zapsis K. V., Churikov M. A., Ivanishchev A. V. Influence of temperature and alkalinity on the hydrolysis rate of borohydride ions in aqueous solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, pp. 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.066>
18. Zhao S., Zhang J., Chen Z., Ton Y., Shen J., Li D., Zhang M. Hydrogen generation and simultaneous removal of Cr(VI) by hydrolysis of NaBH_4 using Fe-Al-Si composite as accelerator. *Chemosphere*, 2019, vol. 223, pp. 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.050>
19. Pinto A. M. F. R., Falcão D. S., Silva R. A., Rangel C. M. Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2006, vol. 31, pp. 1341–1347. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.11.015>
20. Liu Ch.-H., Chen B.-H., Hsueh Ch.-L., Ku J.-R., Jeng M.-S., Tsau F. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni-Ru nanocomposite as catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, pp. 2153–2163. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.059>
21. Akdim O., Demirci U. B., Miele P. Acetic acid, a relatively green single-use catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, pp. 7231–7238. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.068>
22. Demirci U. B., Miele P. Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts. *Comptes Rendus Chimie*, 2014, vol. 17, iss. 7-8, pp. 707–716. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.01.012>
23. Hosseini M. G., Mahmoodi R. The comparison of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell performance with membrane electrode assembly prepared by catalyst coated membrane method and catalyst coated gas diffusion layer method using NiPt/C as anodic catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, iss. 15, pp. 10363–10375. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.022>
24. Churikov A. V., Zapsis K. V., Sycheva V. O., Ivanishchev A. V., Khramkov V. V., Churikov M. A. Separate determination of borohydride, borate, hydroxide and carbonate in the borohydride fuel cell by acid-base and iodometric potentiometric titration. *Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials*, 2011, vol. 77, pp. 3–10 (in Russian).

МИХАИЛ БОРИСОВИЧ ШАПОТ
(к девяностолетию со дня рождения)

29 марта 2021 года исполнилось 90 лет известному в нашей стране специалисту в области электрохимической энергетики, выдающему организатору аккумуляторной промышленности Михаилу Борисовичу Шапоту.

Свою трудовую деятельность М. Б. Шапот начал в 1947 году в Всесоюзном научно-исследовательском аккумуляторном институте (ВНИАИ, г. Ленинград) в должности лаборанта. В 1954 году М. Б. Шапот заканчивает Ленинградский технологический институт им. Ленсовета с квалификацией «инженер химик-технолог». После окончания института продолжает работать в НИАИ в должности инженера, с 1961 г. – начальником лаборатории, с 1964 г. – заместителем директора по научной работе. В этот период основное внимание М. Б. Шапот уделял совершенствованию технологии изготовления серебряно-цинковых аккумуляторов, предназначенных для оборонных приложений.



В 1966 году М. Б. Шапота назначают главным инженером завода «Ленинская искра» (г. Ленинград). Предложенная под его руководством термическая технология получения электрохимически активного железного порошка и организация на его основе производства активной массы железного электрода позволили увеличить емкость вагонных аккумуляторов ТНЖ на 20%, конструировать стартерные тепловозные аккумуляторы, значительно снизить их себестоимость.

В 1972 году Михаил Борисович был назначен заместителем директора по научной работе НПО «Источник». С 1976 года он работал в должности директора ВНИАИ. Этот период его трудовой деятельности в основном связан с созданием и организацией производства щелочных аккумуляторов в полимерном бесшовном корпусе методом раздувки. Данная технология позволила решить проблему электроизоляции тяговых шахтных и вагонных батарей.

В 1978 году М. Б. Шапот назначен начальником «Инженерно-технологического отдела» Всесоюзного научно-исследовательского института источников тока (ВНИИТ). Это назначение связано с организацией работ по проектированию, строительству и оборудованию нового корпуса термоэлектрических источников тока. В результате была разработана технология экструзионного производства термоэлектрических материалов и коммутации их по методу «печатных плат», что позволило повысить качество источников тока и значительно увеличить производительность труда.

С 1986 по 1991 год М. Б. Шапот заведовал «Отделом развития и экономики электромашиностроительных предприятий МинЭлектротехпрома» во ВНИИ «Электромаш».

С 1991 года М. Б. Шапот являлся директором МНГП «Элекон», с 1997 года и по настоящее время – директором ООО «Элеконт». Основным видами деятельности являются научные исследования, конструкторские и технологические разработки в области щелочных и кислотных аккумуляторов; производство электродвигателей, генераторов и трансформаторов.

Практически все разработки химических источников тока, проведенные под руководством М. Б. Шапота или при его непосредственном участии, нашли применение в военной и космической технике, внесли огромный вклад в развитие аккумуляторной науки и технологии.

М. Б. Шапот – не только прекрасный организатор, но также ведет активную научную деятельность. В открытой печати в отечественных и зарубежных научных журналах опубликовано свыше 100 его научных работ. Он автор более 65 авторских свидетельств и патентов на изобретения в СССР, РФ, США, ФРГ, Италии. В 1967 году ему была присуждена ученая степень кандидата технических наук.

За высокие достижения в профессиональной деятельности М. Б. Шапот многократно награждался правительственными наградами, том числе медалями «В память 250-летия Ленинграда» (24.02.1958), «За доблестный труд. В ознаменование 100-летия со дня рождения Владимира Ильича Ленина» (01.04.1970), «Сорок лет победы в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.» (08.05.1985), «Пятьдесят лет победы в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.» (22.03.1995).

Высокий профессиональный уровень, организаторский талант, принципиальность, исключительная энергия, огромное чувство ответственности и умение работать с людьми снискали ему большой авторитет не только в коллективе предприятия, но и среди коллег аккумуляторной отрасли России.

Коллектив редколлегии журнала сердечно поздравляет Михаила Борисовича Шапота с юбилеем, желает ему крепкого здоровья, творческих успехов, благополучия, осуществления всех намеченных планов.

Редколлегия журнала

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

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), «Пресса по подписке» (www.akc.ru) и ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе (energetica.sgu.ru)

Подписано в печать 24.09.2021. Подписано в свет 30.09.2021. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 7.0 (7.5). Тираж 500. Заказ 118-Т.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 1 0 0 3