

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Cd|KOH|NiOOH

Zn|NH₄Cl|MnO₂

Li|LiClO₄|MnO₂

Pb|H₂SO₄|PbO₂

H₂|KOH|O₂

ЭХЭ

2019

ТОМ 19 № 1

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

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 19 № 1 2019

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

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

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical energetics
Volume 19 No. 1 2019

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. Вольфович* (Россия)

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

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 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.-кор. 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

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

Editorial Board:

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

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

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

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

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

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Саратовский университет, Институт химии

Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»

Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University, Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

E-mail: info@energetica.sgu.ru, burashnikova_mm@mail.ru

ISSN 1608-4039

© Саратовский университет, 2019
© Национальный исследовательский университет «МЭИ», 2019
© Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ», 2019

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

2019

Том 19 № 1

Научный журнал

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ 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))

СОДЕРЖАНИЕ

*Бурашникова М. М., Клюев В. В.,
Храмкова Т. С., Гриценко С. Д.*

Гибридные суперконденсаторы
на основе водных электролитов

3

*Фатеев С. А., Пуцылов И. А.,
Смирнов С. Е.*

Стеклогермовывод литий-фторуглеродного
источника тока

37

*Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В.,
Карасева Е. В., Колосницын В. С.*

Моделирование характеристик
литий-серных аккумуляторов
на основе экспериментальной оценки
электрохимических свойств
электродных материалов

48

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

Электронная версия журнала представлена на сайте:
<http://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

*Burashnikova M. M., Klyuev V. V.,
Khramkova T. S., Gritsenko S. D.*
Hybrid Supercapacitors in Aqueous
Electrolytes

3

Fateev S. A., Putsylov I. A., Smirnov S. E.
Glass Carent Lead of Lithium-fluorocarbon
Current Source

37

*Kolosnitsyn D. V., Kuzmina E. V.,
Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S.*
Modeling of Characteristics
of Lithium-Sulfur Batteries Based
on Experimental Evaluation
of Electrochemical Properties of Electrode
Materials

48

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

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

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

УДК 541.136

ГИБРИДНЫЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М. М. Бурашникова^{1✉}, В. В. Ключев², Т. С. Храмова¹, С. Д. Гриценко¹¹ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83²Фонд перспективных исследований
121059, Москва, Бережковская наб., 22, стр-ние 3

✉ E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Поступила в редакцию: 14.01.2019 / Принята: 28.01.2019 / Опубликовано онлайн: 25.03.2019

Представлен обзор современной литературы по гибридным суперконденсаторам (гибридным устройствам) в кислотном и щелочном электролитах. Основные тенденции в разработке современных гибридных устройств «углерод/PbO₂» в серноокислом электролите, направленные на повышении плотности энергии, мощности, циклической долговечности, состоят в использовании положительного электрода из высокоаморфного или наноструктурированного диоксида свинца (обычно в виде тонкой пленки, нанопроволоки). Кроме того, для повышения удельных характеристик предлагается использовать углеродную подложку для положительного электрода. В устройствах «углерод/PbO₂» могут быть использованы альтернативные электролиты, такие как метансульфоновая кислота. В щелочном электролите используются гибридные устройства на основе активированного угля и оксида/гидроксида никеля в качестве отрицательного и положительного электродов соответственно. Исследования в основном были направлены на получение оксида никеля различными способами, на использование различных подложек для осаждения оксида металла, а также использование электродов, где никель в положительном электроде частично замещен кобальтом, марганцем или цинком. Альтернативно никель в электроде может быть полностью заменен наноструктурированным гидроксидом кобальта или оксидом висмута.

Ключевые слова: гибридный суперконденсатор, диоксидно-свинцовый электрод, оксидно-никелевый электрод.

Hybrid Supercapacitors in Aqueous Electrolytes

Marina M. Burashnikova^{1✉}, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, burashnikova_mm@mail.ruVladimir V. Klyuev², <https://orcid.org/0000-0003-0415-4536>, wkluew@mail.ruTat'yana S. Khramkova¹, <https://orcid.org/0000-0002-2624-0622>, tanaden1986@mail.ruStanislav D. Gritsenko¹, <https://orcid.org/0000-0001-6955-8190>, stas-gritsenko@mail.ru¹Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Found Research Fund

3 Stroyeniye 22 Berezhkovskaya Nab., Moscow 121059, Russia

Received: 14.01.2019 / Accepted: 28.01.2019 / Published online: 25.03.2019

A review of the current literature on hybrid supercapacitors (hybrid devices) in acid and alkaline electrolytes is presented.

The main trends in the development of modern hybrid carbon/PbO₂ devices in sulphate electrolyte aimed at increasing the energy density, power, and cyclic durability consist in using a positive electrode of high amorphous or nanostructured lead dioxide (usually in the form of a thin film, nanowire). In addition, to improve the specific characteristics, it is proposed to use a carbon substrate for the positive electrode. Alternative carbon electrolytes, such as methanesulfonic acid, can be used in carbon/PbO₂ devices.

In alkaline electrolyte, hybrid devices based on activated carbon and nickel oxide/hydroxide are used as negative and positive electrodes, respectively. Research has mainly focused on the production of nickel oxide in various ways, on the use of various substrates for the deposition of metal oxide, and on the use of electrodes, where the nickel in the positive electrode is partially replaced by cobalt, manganese, or zinc. Alternatively, the nickel in the electrode can be completely replaced by nanostructured cobalt hydroxide or bismuth oxide.

Keywords: hybrid supercapacitor, lead dioxide electrode, nickel oxide electrode.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-3-36>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается бурное развитие новых электронных и оптоэлектронных устройств, требующих более надежных источников питания, которые должны сочетать в себе более высокую плотность энергии и долговечность. Суперконденсаторы стали одной из самых перспективных систем накопления энергии, поскольку они характеризуются высокой плотностью мощности, быстрым зарядом-разрядом, длительной циклической стабильностью. Тем не менее, изначально низкая плотность энергии присуща традиционным суперконденсаторам, что ограничивает их широкое применение, побуждая исследователей разрабатывать новые типы суперконденсаторов с улучшенными характеристиками. Асимметричные суперконденсаторы, собранные с использованием двух разнородных электродных материалов имеют явное преимущество за счет более широкого окна напряжения, что позволяет значительно повысить плотность энергии. Разнообразие электрохимических систем для суперконденсаторов поднимает вопрос о терминологии. Т. Brousse с соавторами [1] предложили, чтобы термин «асимметричный суперконденсатор» использовал для устройств с псевдоёмкостными электродами и чтобы термин «гибридный суперконденсатор» («гибридное устройство») использовался для устройств с аккумуляторным электродом.

Данный обзор посвящен гибридным суперконденсатором с водными электролитами.

Устройства на основе водных электролитов обладают рядом преимуществ по сравнению с суперконденсаторами с органическими электролитами, такими как высокая ионная проводимость, что может быть полезно для достижения высокой плотности мощности [2, 3]. Кроме того, электротермическая безопасность устройств с водными электролитами будет во всех случаях выше, чем для органических электролитов [4], что очень важно в производстве электрохимических конденсаторов (ЭК), так как обычно

требуются высокие токи и быстрое циклирование, что, возможно, приведёт к термическому, а не химическому выходу устройств из-под контроля. Также 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.

Однако углеродные симметричные электрохимические двухслойные конденсаторы (ЭДСК) имеют более высокую плотность энергии и мощности в органических электролитах по сравнению с водными электролитами благодаря высокому рабочему напряжению (2.5–2.7 В). Действительно, несмотря на более низкую ёмкость углеродных электродов в органических электролитах (C), максимальная плотность энергии (E_{\max}) выражается как

$$E_{\max} = \frac{1}{2} C U_{\max}^2 \quad (1)$$

и пропорциональна квадрату максимального рабочего напряжения (U_{\max}), которое ограничено «окном» электрохимической стабильности воды, которое теоретически не может превышать 1.23 В. Таким образом, даже если ёмкость симметричного углеродного устройства с водным электролитом вдвое превышает ёмкость для ЭДСК с органическим электролитом ($C_{\text{aq}} = 2C_{\text{org}}$), максимальное рабочее напряжение устройства с органическим электролитом более чем вдвое превысит таковое конденсатора на водной основе ($U_{\text{org}} = 2U_{\text{aq}}$), то есть:

$$E_{\text{org}} = \frac{1}{2} C_{\text{org}} U_{\text{org}}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} C_{\text{aq}} \right) (2U_{\text{aq}})^2 = 2E_{\text{aq}}, \quad (2)$$

где E_{org} , E_{aq} – плотность энергии в органическом и водном электролите соответственно; C_{org} , C_{aq} – ёмкость устройства в органическом и водном электролитах соответственно; U_{org} , U_{aq} – напряжение в органическом и водном электролите соответственно.

Согласно уравнениям (1) и (2) очевидный способ увеличить плотность энергии

устройства с водным электролитом – это преодолеть теоретическое «окно» электрохимической стабильности воды, которое составляет 1.2 В, тогда как для органического электролита – 2.5–2.7 В, и/или увеличить ёмкость ячейки.

Не все электрохимические устройства с водными электролитами ограничены рабочим напряжением 1.2 В. Несколько систем батарейного типа превышают этот порог, используя перенапряжение выделения газа (кислорода/водорода), сильно зависящее от химической природы электродов. Лучшим примером является свинцово-кислотная батарея с рабочим напряжением выше 2 В в концентрированной H_2SO_4 [5]. Такая же тенденция наблюдается и для вторичных никель-цинковых батарей, чье рабочее напряжение близко к 1.65 В. Это привело к появлению ряда устройств с отрицательным углеродным ёмкостным электродом и положительным электродом фарадеевского типа, таким как PbO_2 или $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [6, 7]. Эти устройства дают напряжение рабочей ячейки 2.25 и 1.65 В для положительного электрода PbO_2 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ соответственно. Поскольку они работают в концентрированных водных электролитах (H_2SO_4 или KOH), им свойственны полезные эффекты высокой ионной проводимости, термической стабильности и простоты изготовления. Вторым главным следствием замены ёмкостного положительного электрода на фарадеевский является резкий рост общей ёмкости ячейки из-за очень высокой ёмкости положительного фарадеевского электрода по сравнению с ёмкостным углеродным: 1041 Кл/г для $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или 807 Кл/г для PbO_2 на фоне 280 Кл/г для электрода из активированного угля (АУ) (≈ 280 Ф/г), работающего в диапазоне потенциалов около 1 В. Однако использование фарадеевского электрода вместо ёмкостного имеет несколько недостатков: низкая циклируемость по сравнению с углеродным электродом, структурные и микроструктурные изменения при циклировании, ограниченная мощность и т. п., но для преодо-

ления этих недостатков были предложены различные способы.

Гибридные устройства были предложены в конце 1990-х гг. и были ответом на ограниченную плотность энергии симметричных ЭК на основе АУ. Сочетая преимущества долгосрочной циклируемости быстродействующего и обратимого отрицательного электрода на основе АУ и преимущества положительного фарадеевского электрода по высокой ёмкости в высокопроводящем ионном водном электролите, они должны были удовлетворить требования к устройствам по высокой энергии и мощности.

ПРИНЦИПЫ, ТРЕБОВАНИЯ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Когда симметричный ЭК на АУ содержит водный электролит (например, KOH или H_2SO_4) [8], рабочее напряжение ячейки ограничено реакциями газовой выделению и окисления углерода. Поэтому максимальное рабочее напряжение ячейки составляет 1.23 В, но на практике вряд ли превышает 1 В (рис. 1).

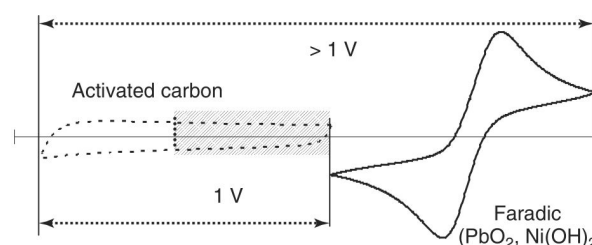


Рис. 1. Схематическое изображение циклических вольтамперограмм электрода гибридного устройства с водным электролитом (KOH , H_2SO_4 и т. п.) с отрицательным электродом из активированного угля и с положительным фарадеевским электродом ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, PbO_2) [6]

Fig. 1. Schematic drawing of the cyclic voltammograms of a hybrid device electrode in aqueous electrolyte (KOH , H_2SO_4 , etc.) operating with a negative activated carbon electrode and a positive faradic electrode ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, PbO_2). Taken from Ref. [6]

Кроме того, каждый углеродный электрод работает в ограниченном электрохимическом «окне» ≈ 0.5 В (см. рис. 1, заштрихованная область), т. е. результирующая ёмкость (Ф/г) углеродного симметрич-

ного устройства составляет лишь одну четвертую от ёмкости одиночного углеродного электрода, измеренной в трехэлектродной ячейке [6].

Путем добавления фарадеевского положительного электрода (см. рис. 1), работающего в дополняющем электрохимическом окне из-за высокого перенапряжения реакции выделения кислорода, напряжение ячейки поднимают выше 1 В. Таким образом, углеродный электрод теперь может работать в своем полном электрохимическом окне, а фарадеевский электрод имеет почти бесконечную ёмкость (Кл/г) по сравнению с ёмкостным (рис. 1, 2). Это приводит к общей ёмкости намного более высокой, чем для углеродных симметричных ЭК (рис. 2).

Полные расчеты ожидаемой ёмкости таких гибридов можно найти в работах J. P. Zheng и В. Е. Conway [3, 6]. При расчете оптимизированного баланса масс положительный электрод/отрицательный электрод/электролит должно учитываться влияние концентрации электролита. Для гибридного устройства «углерод/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ » в 6.25 М КОН с рабочим напряжением 1.65 В рассчитана максимальная плотность энергии, которая составляет $50 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, и соотношение масс положительный электрод : отрицательный электрод : электролит – 1 : 3.30 : 1.97. Расчёт для симметричного ЭК на основе АУ в 5.26 М H_2SO_4 дал $7.2 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ [3]. В. Е. Conway указывает на близкую плотность энергии для гибридного устройства «углерод/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ » ($55\text{--}65 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$), которая может быть повышена до $63\text{--}67 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ и для гибридного устройства «углерод/ PbO_2 » в электролите H_2SO_4 [6]. Предполагается, что не только плотность энергии, но и плотность мощности будет увеличиваться по сравнению с таковыми в симметричном углеродном устройстве (см. рис. 2). Однако этот последний расчет не позволяет оценить реальные параметры гибридного устройства. Действительно, все расчеты обычно основаны на полном использовании ёмкости фарадеевского электрода, чего трудно достичь на практи-

ке по разным причинам, и на кинетическом отклике фарадеевского электрода, в котором процесс должен протекать так же быстро, как в углеродном электроде, что практически вряд ли будет достигнуто. Требования к фарадеевскому электроду в гибридном устройстве перечислены в работе В. Е. Conway [6].

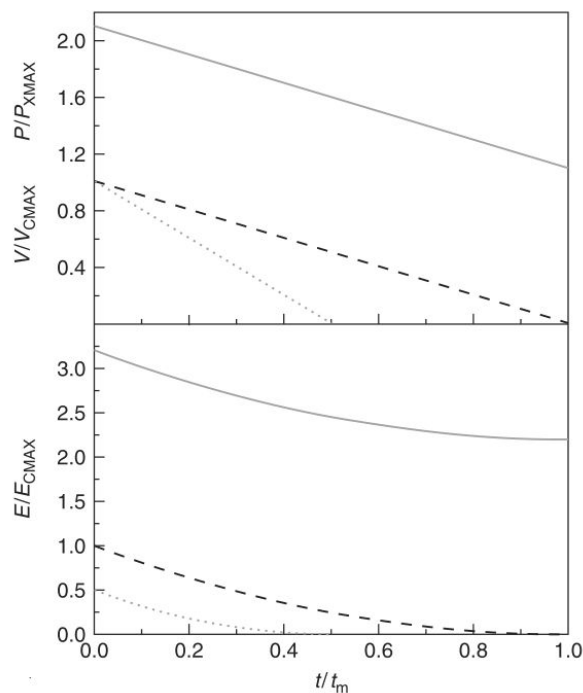


Рис. 2. Энергия E , мощность P и напряжение V для каждого одиночного конденсаторного электрода (---), симметричного двухэлектродного конденсатора (···) и асимметричного конденсаторного устройства (—), отложенные как E/E_{cmax} , P/P_{cmax} и V/V_{cmax} в зависимости от приведённого времени t/t_m , где E_{cmax} , P_{cmax} и V_{cmax} – максимальные энергия, мощность и напряжение одиночного ёмкостного электрода, t_m – время полного разряда ёмкостного электрода [6]

Fig. 2. Energy, E , power, P , and voltage, V for each of a single capacitor electrode (---), a symmetric two-electrode capacitor (···), and an asymmetric capacitor device (—) plotted as E/E_{cmax} , P/P_{cmax} , and V/V_{cmax} as a function of the reduced time, t/t_m ; where E_{cmax} , P_{cmax} , and V_{cmax} are the maximum energy, power and voltage of a single capacitative electrode and t_m is the time to fully discharge the capacitative electrode. Taken from Ref. [6]

Для гибридных ячеек можно выделить два основных требования.

1. Ёмкость (А·ч) гибридной ячейки должна быть ограничена углеродным ёмкостным электродом, так что батарейный

электрод фарадеевского типа может работать до приемлемого состояния заряда. Обычно это значение состояния заряда не должно превышать 10–50%, чтобы обеспечить долговечность электрода. Действительно, большие значения состояния заряда приводят к снижению ёмкости электрода (как в «стандартной» вторичной батарее), и обычно можно достичь лишь несколько сотен (или тысяч) циклов заряд/разряд. Способ расширения циклической долговечности фарадеевского электрода заключается в ограничении значений состояния заряда. В этом случае электрохимическое циклирование негативно повлияет лишь на ограниченное количество материала электрода, что приводит к ограниченным структурным и микроструктурным изменениям. Ограниченные значения величины заряда также обеспечивают «резервное» количество фарадеевского материала, который будет активироваться по мере того, как часть фарадеевского материала потребляется и становится неактивным вследствие механической или химической деградации электрода. Впоследствии долгосрочная циклируемость гибридного устройства может быть достигнута, но за счет плотности энергии, поскольку материал потребуется в большем количестве, чем необходимо для баланса отрицательного электрода.

2. Скорость заряда/разряда должна быть адаптирована к скорости фарадеевского электрода, которая является лимитирующей для мощности гибридного устройства. Таким образом, константа времени гибридного устройства обычно на 1 или 2 порядка больше, чем для симметричного углеродного устройства ($\approx 100\text{--}1000$ с вместо $1\text{--}10$ с). Это позволяет предположить, что для фарадеевского электрода нужно использовать активную массу с микронным размером частиц или использовать наноструктурированный материал для ускорения ионной диффузии в твердом теле. Однако, так как поверхность положительного и отрицательного электродов в гибридном устройстве должна быть одинаковой, фарадеевский электрод

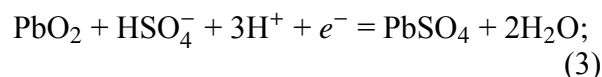
будет намного тоньше, чем углеродный, что, в свою очередь, обеспечит более высокую скорость заряда/разряда, чем стандартный батарейный электрод.

В следующих разделах рассмотрим основные современные гибридные устройства.

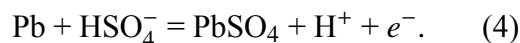
ГИБРИДНЫЕ УСТРОЙСТВА В КИСЛОТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Две полуреакции, протекающие в свинцово-кислотных батареях во время заряда и разряда, описываются хорошо известной теорией двойной сульфатации [5]:

положительный электрод



отрицательный электрод



Общая плотность ёмкости C_T асимметричного конденсатора определяется уравнением

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_n},$$

где C_p и C_n – электродные ёмкости положительного и отрицательного электрода соответственно [6]. Таким образом, плотность ёмкости в основном определяется меньшей из этих двух ёмкостей. Поскольку фарадеевский электрод PbO_2 имеет практически бесконечную ёмкость по сравнению с углеродным электродом, это означает, что C_T будет равна ёмкости отрицательного электрода и что тогда может быть задействована полная зарядная ёмкость этого электрода.

Восстановление PbO_2 до PbSO_4 требует два электрона, а эквивалентный вес диоксида свинца составляет 119 г. Эквивалентный вес углерода зависит от нескольких факторов, включая удельную площадь поверхности и удельную ёмкость двухслойного конденсатора, и его эффективный эквивалентный вес составляет 200 г. Поэтому массу обоих электродов следует регулировать, для того чтобы в комбинированной двухэлектродной системе достичь баланса заряда.

В полностью заряженном состоянии ионы H^+ адсорбируются на поверхности отрицательного электрода и движутся к положительному электроду во время разряда, где нейтрализуются с образованием воды. В результате уменьшаются колебания концентрации кислоты при переходе от заряженного к разряженному состоянию, что снижает коррозию решетки положительного электрода и увеличивает срок службы положительного электрода.

Преимущество использования фарадеевского электрода PbO_2 в качестве положительного электрода в асимметричном конденсаторе особенно очевидно при анализе рис. 3, из которого видно, что электродный потенциал (измеренный относительно стабильного эталонного электрода) положительного электрода PbO_2 изменяется менее, чем 100 мВ во время последовательного цикла заряда и разряда. Это обуславливает рабочее напряжение асимметричной комбинации электродов, которая имеет лучший разряд и остаётся дольше, чем для симметричного конденсатора (см. рис. 2).

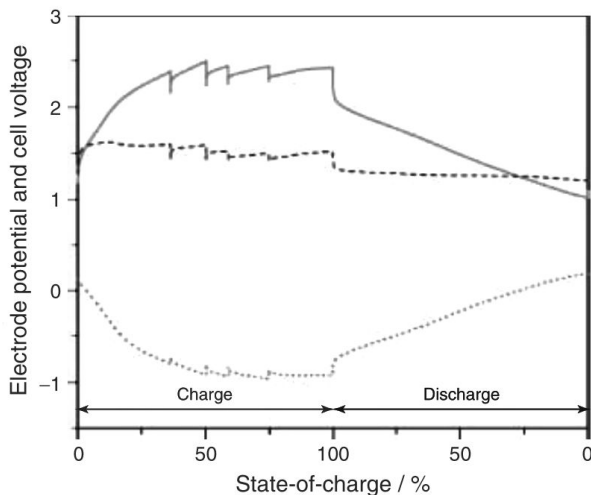
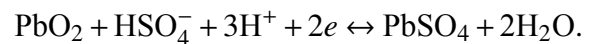


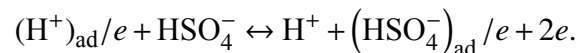
Рис. 3. Напряжение ячейки (—), потенциал анода (···) и катода (---) относительно сульфатно-ртутного электрода сравнения в зависимости от времени для заряда и разряда асимметричного устройства «активированный уголь/ PbO_2 » [6]

Fig. 3. Cell voltage (—), anode (···), and cathode (---) potential with respect to a stable reference electrode (Hg/Hg_2SO_4) as a function of time for recharge and discharge of an asymmetric activated carbon/ PbO_2 device. Taken from Ref. [6]

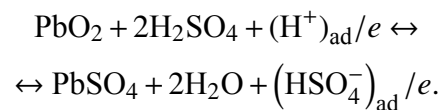
Одно из первых асимметричных гибридных устройств «АУ/ PbO_2 » было заявлено в 1998 г. на специализированном совещании [9] и обсуждалось в работе [10]. Это гибридное устройство было разработано в ЗАО «Инкар» и Институте электрохимии им. А. Н. Фрумкина и содержало пористый полимерный сепаратор, отрицательный поляризуемый электрод на основе активированного угля АУТ ($S = 1000-2500 \text{ м}^2/\text{г}$) и положительный малополяризуемый электрод на основе системы $PbSO_4/PbO_2$, на котором в сернокислом электролите протекает следующая реакция:



На отрицательном электроде происходит процесс перезарядки ДЭС:



Суммарная реакция в конденсаторе может быть представлена следующим образом:



В предложенной системе электролит находится только в поровом пространстве обоих электродов и сепаратора и отсутствует в свободном состоянии. Соотношение активных масс обоих электродов подбиралось таким образом, чтобы конденсатор работал в режиме, в котором ёмкость определялась бы поляризуемым электродом. Поэтому разрядные и зарядные кривые при не очень больших токах имеют практически линейный вид.

Основные характеристики разработанного гибридного устройства следующие:

- удельная ёмкость углеродного электрода, $\text{Ф}/\text{г} - 600$;
- удельная массовая энергоёмкость, $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг} - 20-25$;
- удельная объёмная энергоёмкость, $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3 - 60-75$;
- максимальное напряжение разряда, В — 2.0;
- минимальное напряжение разряда, В — 0.5;

- внутренне сопротивление, мОм – 3–5;
- циклический ресурс, циклы – 10000;
- время заряда, мин – 20–30;
- диапазон рабочих температур, °С – минус 40 – плюс 60.

В гибридной свинцово-кислотной системе, предложенной в [11], использовали смесь диоксида свинца и сульфата свинца в качестве положительного электрода и активированного угля в качестве отрицательного электрода.

В обзорах [12, 13] указывается на такие преимущества свинцово-углеродного конденсатора, как высокое напряжение (≈ 2.0 В); и простота в утилизации PbO_2 и серной кислоты. Благодаря хорошо зарекомендовавшим себя технологиям аккумуляторов свинцово-угольный конденсатор обладает также преимуществами низкой цены и длительной циклической стабильности – более 10000 циклов.

Тем не менее, как свинцово-кислотная батарея, свинцово-угольный конденсатор страдает от низкой удельной плотности энергии ($15\text{--}30$ Вт·ч·кг⁻¹) и низкой плотности мощности из-за ограниченной электрохимически активной поверхности пленки PbO_2 , что препятствует быстрой окислительно-восстановительной реакции [14, 15]. Помимо проблемы, связанной с циклируемостью, которая часто решается путем добавления избытка PbO_2 в положительный электрод для «резервирования» активного материала, мощностные характеристики улучшались различными группами [16, 17].

Тенденция состоит в использовании электрода из наноструктурированного диоксида свинца (обычно в виде тонкой пленки, нанопроволоки и т. п.), чтобы максимизировать поверхность контакта с электролитом. Тонкие пленки PbO_2 электроосаждали на подложки Ti/SnO_2 из раствора $Pb(NO_3)_2$ методом импульсного тока и использовали в качестве положительного электрода в гибридном устройстве с отрицательным АУ электродом в 5.3 М растворе H_2SO_4 . Полученное устройство показало высокую мощность и неплохую циклируемость

(~ 4 тыс. циклов заряд/разряд с потерей энергии 10%). В диапазоне напряжений 0.8–1.8 В гибридная система PbO_2/AU обеспечивала удельную плотность энергии ≈ 30 Вт·ч·кг⁻¹ при плотности мощности 1 кВт·кг⁻¹ в расчете на общую массу обоих активных электродных материалов [16] (рис. 4).

Электроды из нанопроволоки PbO_2 показали улучшенную плотность энергии и мощность по сравнению с тонкой пленкой, но это преимущество наноструктуры теряется после нескольких циклов из-за микроструктурных изменений, происходящих при сульфатации [17] (рис. 5).

Искали общее математическое выражение для описания того, как реакционная способность тонких пленок и нанопроволок PbO_2 изменяется с количеством электричества, идущим на их осаждение, и как реакционная способность развивается при циклировании [17]. Это было сделано в предположении, что реакционная способность r задается следующим выражением:

$$r = a(Q_{dep})^b = \frac{Q_{red}}{Q_{dep}}, \quad (5)$$

где Q_{dep} – количество электричества, идущее на осаждение PbO_2 , a и b – два независимых параметра. При $b = 0$ реакционная способность постоянна и не зависит от количества электричества, идущего на осаждение. Следовательно, уравнение (5) можно преобразовать следующим образом:

$$Q_{red} = aQ_{dep}. \quad (6)$$

Это действительно для нанопроволок, растущих перпендикулярно поверхности подложки, в предположении, что электролит имеет доступ ко всей поверхности нанопроволоки. Если предположить, что толщина реагирующего слоя на поверхности нанопроволоки постоянна, то удлинение нанопроволок даст постоянное значение r . Это, безусловно, лучший вариант, поскольку ёмкость, отданная PbO_2 и которая задается как $r \times Q_{dep}$, будет линейно расти с количеством осажденного материала. Напротив, при $b = -1$ уравнение (5) показывает, что реакци-

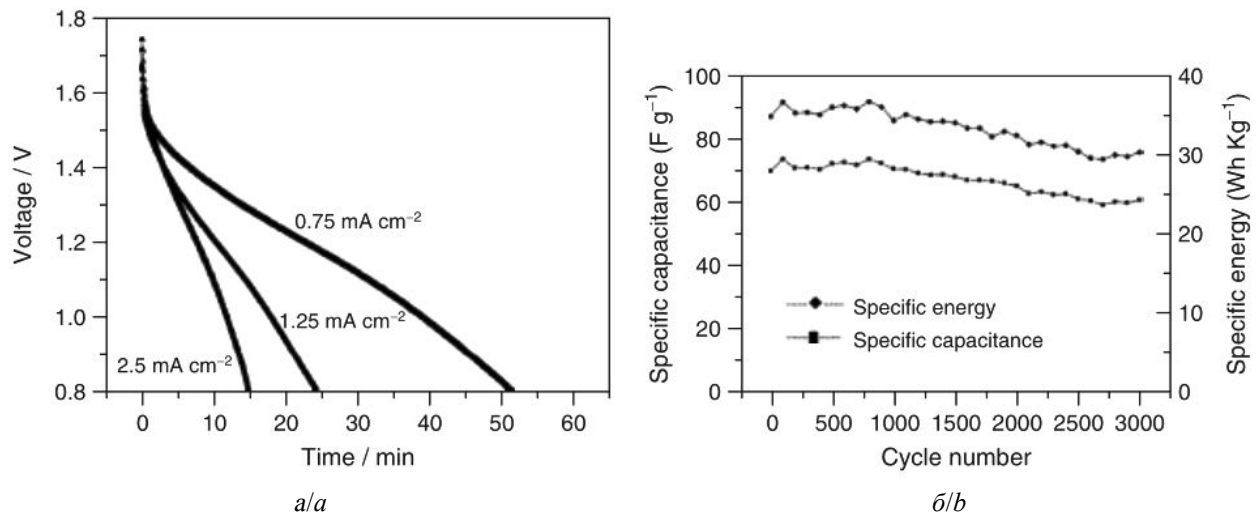


Рис. 4. Разрядное поведение гибридного конденсатора «PbO₂/AC» при различных плотностях тока разряда в растворе H₂SO₄ (а). Циклическая эффективность активных материалов обоих электродов при токе заряда/разряда 2.5 мА·см⁻² (скорость 4С) в растворе H₂SO₄ (б) [16]

Fig. 4. (a) Discharge behavior of PbO₂/AC hybrid capacitor at various discharge current densities in H₂SO₄ solution (a). Cycle performance of active materials of both electrodes at a charge/discharge current of 2.5 mA cm⁻² (4C rate) in H₂SO₄ solution (b). Taken from Ref. [16]

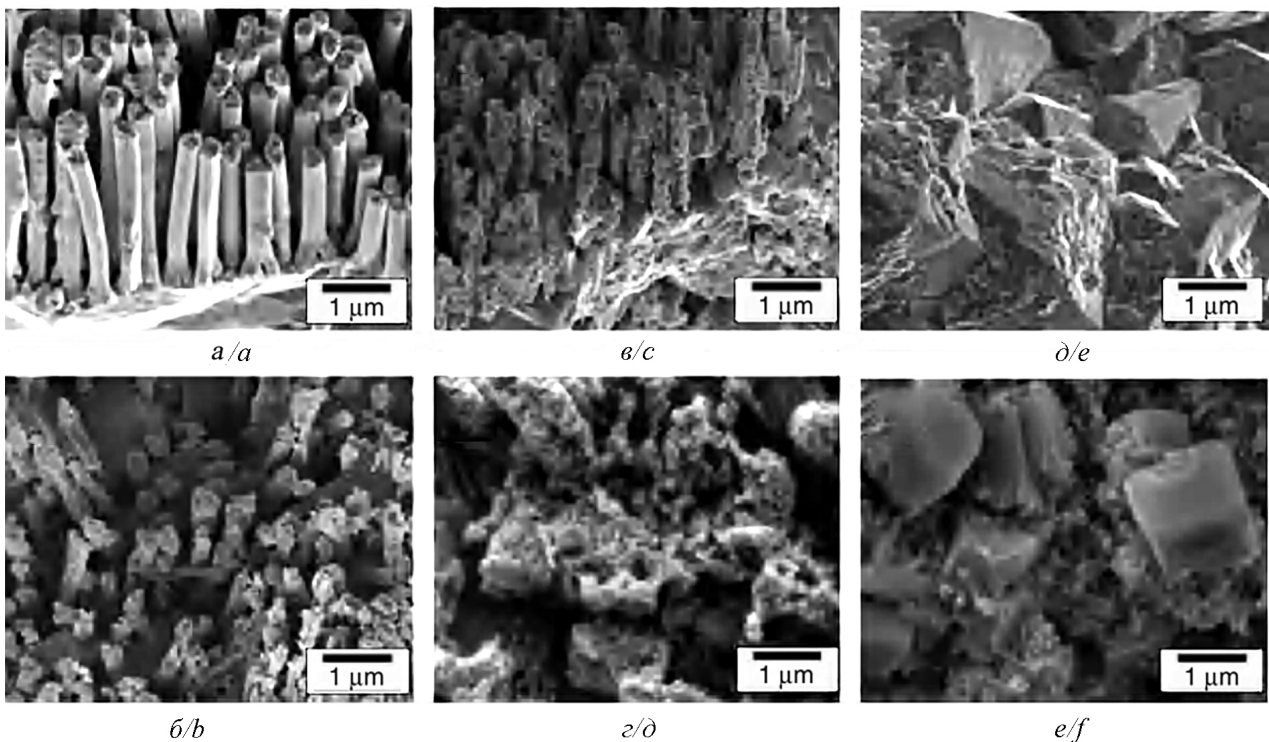


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии нанопроволок PbO₂ (а-с) и тонкой пленки (д, е) после циклирования в 1 М H₂SO₄: а, д – в свежесозданном состоянии, б – на 3-м цикле, в – на 5-м цикле, з, е – на 10-м цикле. Заряд осаждения составлял 40 Кл для нанопроволок PbO₂ и тонкой пленки. Все образцы исследовались в заряженном состоянии [17]

Fig. 5. SEM micrographs of PbO₂ (a-d) nanowires and thin film (e, f) after cycling in 1 M H₂SO₄: a, e – as-deposited, b – 3rd cycles, c – 5th cycles, d, f – 10th cycles. The deposition charge was 40 C for the PbO₂ nanowires and thin film. All samples were examined in the charged state. Taken from Ref. [17]

онная способность уменьшается с Q_{dep} . Действительно, $b = -1$ соответствует случаю, когда Q_{red} фиксирован и не зависит от количества электричества, идущего на осаждение:

$$Q_{red} = a. \quad (7)$$

Это будет иметь место для плотной тонкой пленки, растущей перпендикулярно поверхности подложки, реакционная способность которой ограничена постоянной толщиной слоя на самой внешней поверхности, близкой к границе раздела пленка/электролит. Если предположить, что толщина реагирующего слоя фиксирована, то увеличение толщины осажденного слоя приведет к снижению реакционной способности этого слоя.

Как и ожидалось из предыдущих теоретических расчетов, значение b для нанопроволок PbO_2 близко к 0, а для тонких пленок PbO_2 близко к -1 . Однако после 10 циклов заряда/разряда параметры a и b для тонких пленок и нанопроволоки достигали одних и тех же значений, и первоначальный эффект наноструктурированного электрода полностью терялся. Таким образом, использование H_2SO_4 в качестве электролита снижает такие характеристики, как мощность и долговременное циклирование, несмотря на высокую ионную проводимость.

В устройствах «углерод/ PbO_2 » могут быть использованы альтернативные электролиты, такие как метансульфоновая кислота, уже использовавшаяся в окислительно-восстановительной проточной ячейке [18–23], приводя к улучшению циклируемости.

D. Guay с соавторами [24] исследовали новый гибридный электрохимический конденсатор на основе отрицательного электрода с активированным углем и положительного электрода из тонкой пленки диоксида свинца и нанопроволоки, представляющей собой 3D-наноразмер (рис. 6) с электролитом из соли свинца, растворенной в метансульфоновой кислоте. Показано, что максимальная плотность энергии и удельная ёмкость системы C/ PbO_2 -нанопроволока возрастают в течение первых 50 циклов до до-

стижения их максимальных значений, которые равны $29 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ и $34 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно при плотности тока $10 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ и глубине разряда (материал с положительным активным электродом) 3.8%, что соответствует скорости 22С. Это в 7-8 раз превышает соответствующие максимальные значения, достигаемые с помощью тонкопленочной ячейки C/ PbO_2 , работающей в тех же условиях. После начального периода активации характеристики системы C/ PbO_2 -нанопроволока остаются постоянными и не проявляют признаков ухудшения в течение более чем 5000 циклов. Для сравнения: тонкопленочная система C/ PbO_2 демонстрирует 50%-ное снижение ее характеристик в аналогичных условиях.

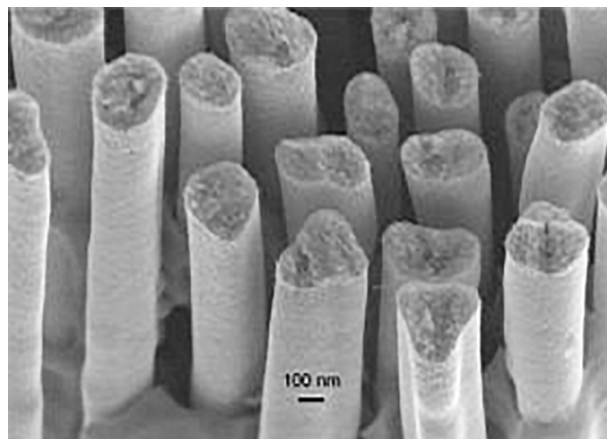


Рис. 6. Морфология поверхности электрода PbO_2 -нанопроволока [24]

Fig. 6. The morphology of the surface of the electrode PbO_2 -nanowire. Taken from Ref. [24]

В работе [25] описываются синтез и характеристики высокоаморфного диоксида свинца и его использование в гибридном электрохимическом конденсаторе C/ PbO_2 . Высокоаморфный диоксид свинца с небольшим количеством β - PbO_2 был синтезирован гальваностатическим осаждением из ацетатного раствора. Гибридный суперконденсатор был сконструирован с PbO_2 в качестве положительного электрода, в то время как активированный уголь в качестве отрицательного электрода. Морфологию материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, а их структуру

характеризовали с помощью метода рентгеновской дифракции. Электрохимические характеристики гибридного электрохимического конденсатора с синтезированным PbO_2 изучали с помощью циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда/разряда и электрохимической импедансной спектроскопии. Чтобы показать, что аморфная форма диоксида свинца была преобладающей, результаты сравнивали с высококристаллическим β - PbO_2 . Гибридный электрохимический конденсатор с синтезированным материалом обладает гораздо большей удельной ёмкостью, более высокой удельной энергией и мощностью, чем высококристаллический. Значения удельной ёмкости, полученные для суперконденсатора с аморфным PbO_2 , более чем в два раза выше, чем для суперконденсатора с высококристаллическим β - PbO_2 . Кроме того, длительные циклы не влияли на электрохимические свойства этого гибридного электрохимического конденсатора, что делает его интересным устройством накопления энергии.

Гибридный электрохимический конденсатор PbO_2/AC с плотностью энергии до $49.4 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, плотностью мощности $433.2 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ и удельной ёмкостью $135.2 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ содержал положительный электрод, полученный электроосаждением PbO_2 на трехмерном пористом титане ($3D$ - Ti/PbO_2) [26]. Высокая электрохимическая активная поверхность $3D$ - Ti/PbO_2 привела к высокой удельной ёмкости, что делает его пригодным для использования в качестве положительного электрода в гибридном устройстве PbO_2/AC . Изготовленный гибридный электрохимический конденсатор продемонстрировал хорошие энергетические характеристики с сохранением плотности энергии $30 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при плотности мощности $2078 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$. Он также продемонстрировал превосходную стабильность при циклировании с сохранением ёмкости 99.2% после 1000 циклов [26].

Можно отметить еще один вариант гибридного суперконденсатора. Он представляет собой систему, состоящую из элект-

рохимически синтезированного полианилина ($PANI$) и диоксида свинца ($PANI/1.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4, 0.5 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4/PbO_2$). При постоянном токе заряда/разряда этого элемента были получены средний потенциал разряда 1.1 В , удельная ёмкость $50 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, удельная энергия $55 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ и скорость саморазряда 2.2% в день [27].

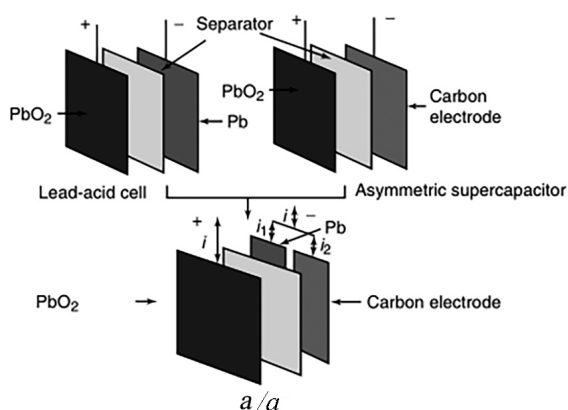
Еще одна стратегия повышения плотности энергии гибридного устройства «углерод/ PbO_2 » заключается в снижении его массы. Действительно, общая масса гибридного устройства «углерод/ PbO_2 » в основном определяется массой положительного электрода и, в частности, токоподвода, который по-прежнему изготавливается из металлического свинца. Значительный выигрыш в массе даст углеродная подложка, на которую наносится толстая пленка Pb или Pb - Sn . По сравнению с массивными свинцово-оловянными решетками такой слоистый токосъемник может достигать $1/10$ по массе с хорошими показателями циклируемости в $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [28].

В работе [15] PbO_2 электроосадили на графитовую подложку (положительный электрод), в качестве отрицательного электрода использовали активированный уголь для создания гибридного суперконденсатора PbO_2/AC . Суперконденсатор PbO_2/AC может работать от 1.88 до 0.65 В и обеспечивает удельную ёмкость $63.2 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ (в расчете на массу двух активных материалов) при токе разряда $150 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ (скорость $5C$). Гибридная система обладает привлекательной энергетической эффективностью. Удельная энергия достигает $27 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при удельной мощности $152 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$, а при мощности $691 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ энергия остается на уровне $18 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Использование графитового токосъемника также обеспечивает стабильность электрода в среде H_2SO_4 . После 3000 глубоких циклов при температуре ниже 10°C ёмкость снижается только на 20% от первоначального значения.

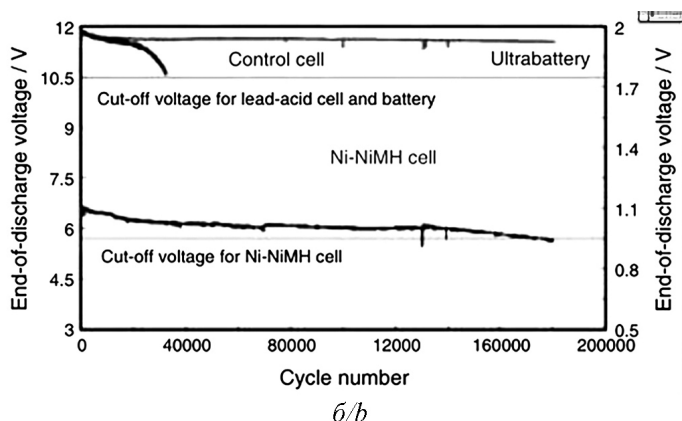
Похожая концепция была разработана L. T. Lam и R. Louey [29] (CSIRO Energy Technologies, Австралия): добавление уг-

леродного суперёмкостного отрицательного электрода к фарадеевскому Pb-губчатому отрицательному электроду (рис. 7) позволило получить так называемую ультрабатарею. Можно надеяться, что углеродный суперёмкостный отрицательный электрод повысит мощность и срок службы свинцово-кислотной батареи, действуя в качестве буфера во время заряда и разряда. Для достижения этой цели следует исключить выделение водорода на комбинированном Pb-C отрицательном электроде, поскольку это может привести к постоянной потере воды (такое же явление может иметь место в клапанно-регулируемой свинцово-кислотной бата-

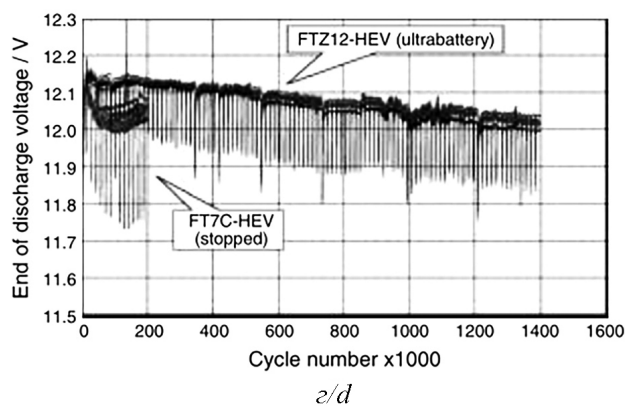
рее VRLA) [30]. С этой целью применяют добавку для уменьшения тока выделения водорода на углеродном электроде до уровня, характерного для свинцово-кислотной отрицательной пластины. Была продемонстрирована ультрабатарея ёмкостью 30 А·ч с более чем 100 тыс. циклами. Анализ затрат показал значительные преимущества по сравнению с конкурирующими технологиями хранения энергии. Эти ультрабатареи могут производиться и перерабатываться на существующих заводах по производству и утилизации свинцово-кислотных аккумуляторов. В 2007 г. было подписано соглашение о коммерциализации и распространении UltraBat-



e/c



б/б



д/д

Рис. 7. Схематический вид UltraBattery (а), циклический ресурс UltraBattery по сравнению с никель-металлогидридной (NiMH) батареей при тестировании EUCAR power assist profile (б), UltraBattery на месте работы (в), изменение напряжения разряда отдельных обычных батарей VRLA и VR UltraBatteries при тестировании, моделирующем работу средних ГЭМ (г) [31, 32]

Fig. 7. Schematic view of the UltraBattery (a), UltraBattery cycling versus NiMH under the EUCAR power assist profile (b), the UltraBattery in place (c), changes in the discharge voltages of individual conventional VRLA batteries and VR UltraBatteries during testing under the simulated, medium-HEV duty (d). Taken from Ref. [31, 32]

tery между японской компанией Furukawa Battery Company и американским производителем East Penn. Эта UltraBattery использовалась в гибридном электромобиле (ГЭМ) (средний ГЭМ и микроГЭМ), а рабочие характеристики были опубликованы в ряде работ [31, 32], демонстрируя преимущества конструкции по сравнению со стандартными батареями VLRA (см. рис. 7).

В [33] исследован гибридный суперконденсатор PbO_2 /активированный уголь (АС) в H_2SO_4 с токосъемником из углеродной пены. Гибрид PbO_2 /АС разработан с электроосажденной тонкой пленкой PbO_2 в качестве положительного электрода. Кривая разряда показывает ёмкостные характеристики в диапазоне от 1.88 В до 0.65 В. Гибридная система демонстрирует отличные энергетические характеристики, с удельной энергией $43.6 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при плотности мощности $654.2 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$. Использование токосъемника из угольной пены обеспечивает стабильность электрода PbO_2 в среде H_2SO_4 . После 2600 циклов при высокой скорости заряда/разряда 15С ёмкость практически не меняется от своего первоначального значения.

Хотя сборка гибридного устройства «углерод/ PbO_2 » описана лишь в немногих статьях [6, 17, 34, 35], некоторые компании уже предлагают продукты, основанные на этой технологии. Фирма Axion Power International Inc. [36] предлагает гибридное устройство, известное как аккумулятор (батарея) $PbC\textcircled{R}$, в котором используется стандартный положительный электрод из свинцово-кислотной батареи и отрицательный суперконденсаторный электрод на основе углерода ($S_{\text{уд}} = 1500 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$). Батарея представляет собой герметичный блок и практически не требует обслуживания, что снижает эксплуатационные расходы. К тому же ее можно утилизировать в существующих установках для утилизации свинцово-кислотных аккумуляторов. Кроме того, технологичность батарей PbC совершенствуется точно так же, как для существующих свинцово-кислотных аккумуляторов, тем самым исключая крупные капиталовложения для создания новых

аккумуляторных батарей. Быстрый заряд/разряд и высокая выходная мощность батарей PbC соответствуют требованиям к гибридным электромобилям. Считается, что технология PbC может заполнить нишу между передовыми технологиями батарей и передовыми суперконденсаторами в профиле энергия/мощность/стоимость. В настоящее время компания работает над созданием стартовых батарей с более высокой мощностью с улучшенными характеристиками «холодного старта», более высокой энергией и более долговечными батареями при длительном циклировании.

ГИБРИДНЫЕ УСТРОЙСТВА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Гибридные устройства на основе АУ и оксида/гидроксида никеля в качестве соответственно отрицательного и положительного электродов в щелочном электролите были впервые описаны научными группами из России в конце 1990-х годов и разрабатываются фирмами ООО «Элит» (г. Курск) [37, 38], а также ЗАО «Эсма» и ЗАО «Элтон» (г. Троицк) [39, 40]. Эти устройства состояли из обычного ёмкостного углеродного электрода и фарадеевского Ni-оксидного электрода, аналогично используемому в Ni-Cd или никель-металлогидридной батареях. Интересно, что эти системы выпускаются промышленно. Основные характеристики гибридного суперконденсатора фирмы «Элит»: удельная энергия $4\text{--}5.1 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, удельная мощность $1300\text{--}2300 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$. Максимальная удельная энергия гибридного суперконденсатора фирмы «Эсма» составила $11 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Ёмкость этого конденсатора практически равна ёмкости отрицательного электрода и существенно выше ёмкости соответствующего двойнослойного конденсатора (ДСК). Ресурс работы определяется положительным электродом, где происходят процессы деградации. Использование оксидно-никелевого электрода улучшает рабочие характеристики (более высокие напряжение ячейки и удельная энергия) по сравнению с симметричной ячейкой, где оба электро-

да изготовлены из углерода. Информацию о характеристиках этих систем можно также найти в обзорах по ЭК [41–43]. Следует отметить, что эти устройства, подобные устройству «АУ/PbO₂», ведут себя скорее как аккумулятор, нежели классический электрический двухслойный конденсатор. Фактически на зарядно-разрядных кривых такого гибридного устройства потенциал отрицательного АУ электрода циклировался линейно в широком диапазоне потенциалов, в то время как положительный никель-оксидный электрод незначительно изменялся во время заряда и разряда. Это показано на рис. 8 для устройств, изготовленных из АУ (отрицательный электрод) и пеноникеля (положительный электрод) [44].

Коммерциализация ячейки фирмы ЗАО «Эсма» и интерес к ЭК стимулировали исследования этой системы. Исследования в основном были направлены на получение оксида никеля различными способами, на использование различных подложек для осаждения оксида металла, а также использование электродов, где никель в положительном электроде заменен кобальтом, марганцем или цинком, что приводит к следующим составам электродов: (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)₂ [45] и (Ni,Zn,Co)Co₂O₄ [46]. Альтернативно никель в электроде может быть полностью заменен наноструктурированным гидроксидом кобальта [47, 48] или оксидом висмута [49].

До сих пор с окислительно-восстановительным потенциалом в пределах 0.1–0.6 В (относительно насыщенного каломельного электрода сравнения *SCE*) соединения на основе Ni, такие как NiO [50, 51], Ni(OH)₂ [52, 53], NiMoO₄ [54], NiCoO₂ [55], Ni₃S₂ [56] и их гибриды с проводящим углеродом или полимерами по-прежнему являются наиболее популярными катодными материалами для водных щелочных гибридных суперконденсаторов.

Например, электрод «оксид/гидроксид никеля» получали путем химического осаждения в ванне на подложке из пеноникеля из раствора сульфата никеля [44]. Альтер-

нативно иерархический оксид никеля с макропористой морфологией, подобной цветку, синтезировали темплат-методом с коммерчески доступным блок-сополимером [57].

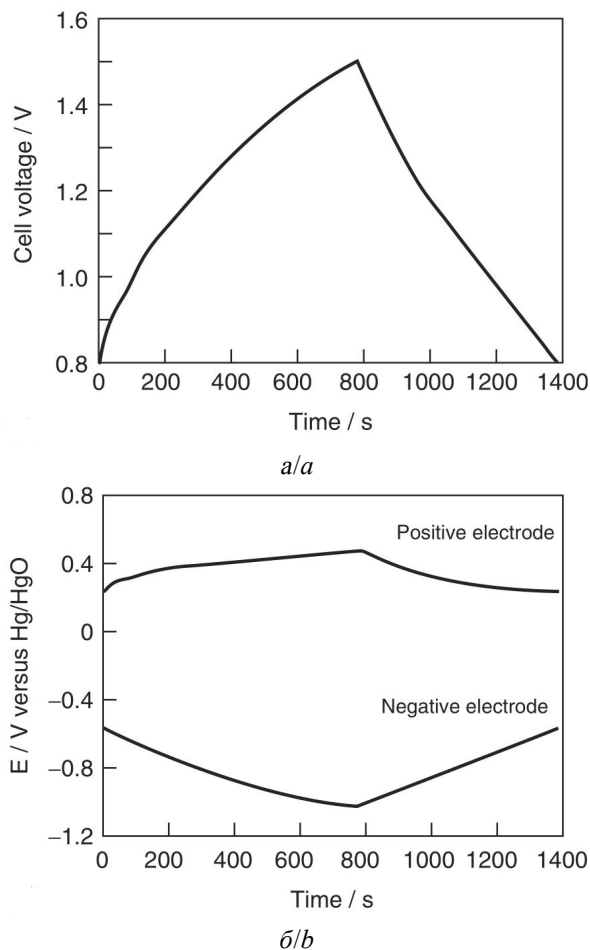


Рис. 8. Изменение напряжения ячейки (а) и положительного и отрицательного электрода в отдельности при постоянноточковом заряде/разряде гибридного конденсатора (б) [44]

Fig. 8. Variation in the cell voltage (a) and the individual positive and negative electrodes during constant current charge/discharge of the hybrid capacitor (b). Taken from Ref. [44]

В обзоре [58] описывается получение оксидно-никелевого электрода путем электрохимической пропитки металлической основы гидроксидом никеля.

Одним из недостатков гибридного устройства по сравнению с симметричным конденсатором является меньшая удельная мощность. В одном из ранних исследований конденсатора «АУ/оксид никеля» оксид

никеля смешивали с АУ для повышения плотности мощности [59]. Благодаря новому композиционному материалу (АУ + оксид никеля) скоростные качества гибридного конденсатора были немного улучшены по сравнению с системой, использующей только оксид никеля для положительного электрода.

Благодаря быстрому развитию нанотехнологий комплексные электрохимические свойства были значительно улучшены по сравнению с первым щелочным гибридным суперконденсатором ($\approx 15 \text{ Вт}\cdot\text{ч кг}^{-1}$).

М. S. Kolathodi с соавторами [50] сообщили о щелочном устройстве на основе нановолокон NiO и активированного угля, которое обеспечивало высокую плотность энергии, равную $43.75 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, и продемонстрировало длительный срок службы, равный 5000 циклам.

Другое устройство, о котором сообщил J. Yan с соавторами [60], содержало Ni(OH)₂/графеновый катод и пористый графеновый анод (рис. 9).

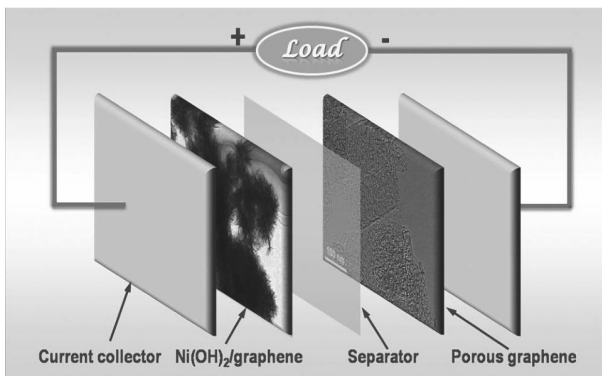


Рис. 9. Схематическая иллюстрация изготовленного асимметричного суперконденсатора на основе Ni(OH)₂/графенового композита в качестве положительного электрода и пористого графена в качестве отрицательного электрода в 6 М водном электролите KOH [60]

Fig. 9. Schematic illustration of the as-fabricated asymmetric supercapacitor device based on Ni(OH)₂/graphene composite as the positive electrode and porous graphene as the negative electrode in 6 M aqueous KOH electrolyte. Taken from Ref. [60]

Катод из иерархического цветоподобного гидрооксида никеля на графеновых листах (рис. 10) был получен легким и эко-

номически эффективным микроволновым методом. Из-за своей уникальной структуры катода и анода оба эти материала демонстрируют превосходную электрохимическую активность. Оптимизированный асимметричный суперконденсатор может обратимо работать в области напряжений 0–1.6 В и с максимальной удельной ёмкостью $218.4 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ и высокой энергетической плотностью $77.8 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Кроме того, суперконденсаторное устройство Ni(OH)₂, графен/пористый графен демонстрирует превосходный длительный срок службы: удельная ёмкость сохраняется на 94.3% после 3000 циклов.

В работе [61] демонстрируется асимметричный суперконденсатор с высокой плотностью энергии с наноразмерными хлопьями из оксида никеля в качестве катода и восстановленного оксида графена в качестве анода. Наноразмерные хлопья из оксида никеля на гибкой подложке из углеродной ткани синтезированы с использованием гидротермального метода (рис. 11).

Листы из восстановленного оксида графена были осаждены на трехмерную (3D) пеноникелевую основу путем гидротермической обработки пеноникеля в растворе оксида графена (рис. 12).

Наноструктурированные электроды обеспечивают большую эффективную площадь поверхности. Предложенный асимметричный суперконденсатор работает с напряжением 1.7 В и достигает ёмкости $248 \text{ мФ}\cdot\text{см}^{-2}$ (удельная ёмкость $50 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$) при плотности тока заряда/разряда $1 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ и максимальной удельной энергии $39.9 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ (в расчете на общую массу активного материала 5.0 мг). Кроме того, устройство показало отличную циклируемость в 1.0 М электролите KOH при плотности тока $5 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ с сохранением ёмкости на 95% после 3000 циклов.

С целью повышения плотности мощности и энергии был изготовлен суперконденсатор с наноструктурированным электродом из гидроксида никеля/углеродных нанотрубок (Ni(OH)₂/УНТ(CNT)) [62]. Этот

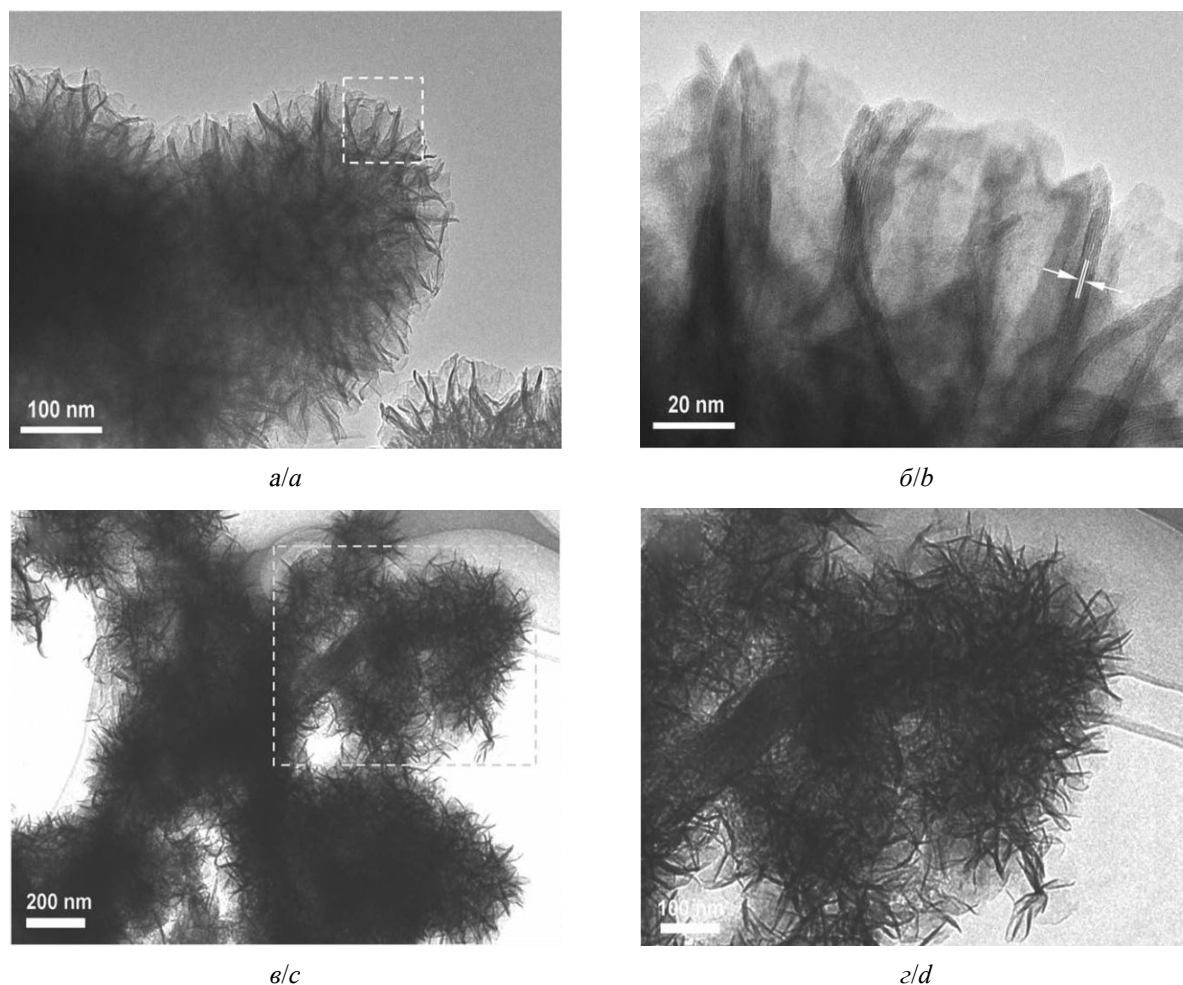


Рис. 10. ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) изображения композитов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (*a*, *b*) и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /графен (*c*, *d*); *b* и *d* – более высокие увеличения областей, выделенных квадратами в *a* и *c* соответственно [60]
 Fig. 10. TEM (transmission electron microscopy) images of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (*a*, *b*) and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /graphene composite (*c*, *d*); *b* and *d* are higher magnifications of the square frame regions in *a* and *c*, respectively. Taken from Ref. [60]

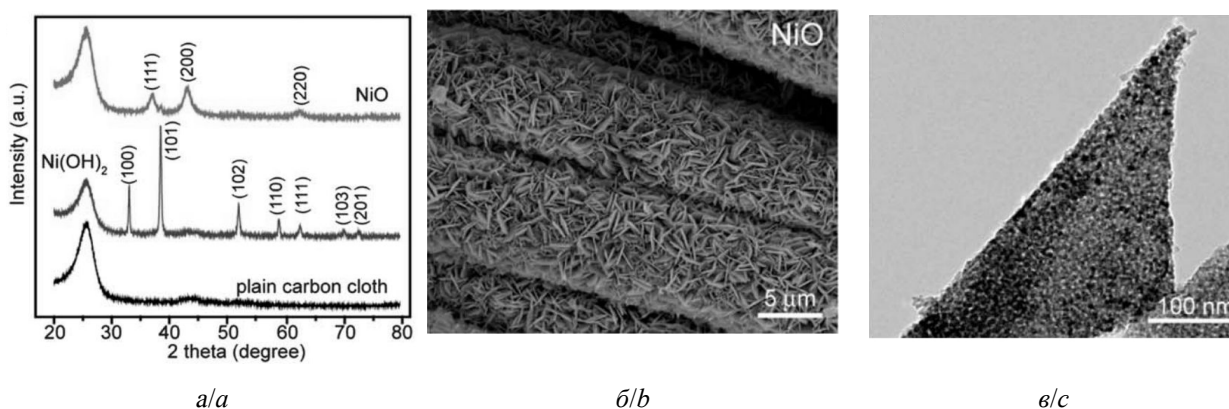


Рис. 11. Рентгенограммы подложки из простой углеродной ткани, свежеприготовленной пленки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до и после отжига (*a*); СЭМ-изображение наноразмерных частиц NiO, выращенных на углеродной ткани (*b*); ПЭМ-изображение, полученное на краю пористого наноразмерного слоя NiO (*c*) [61]
 Fig. 11 XRD diffraction patterns of a plain carbon cloth substrate, as-prepared $\text{Ni}(\text{OH})_2$ film before and after post annealing (*a*); SEM image of NiO nanoflakes grown on a carbon cloth (*b*); TEM image collected at the edge of a porous NiO nanoflake (*c*). Taken from Ref. [61]

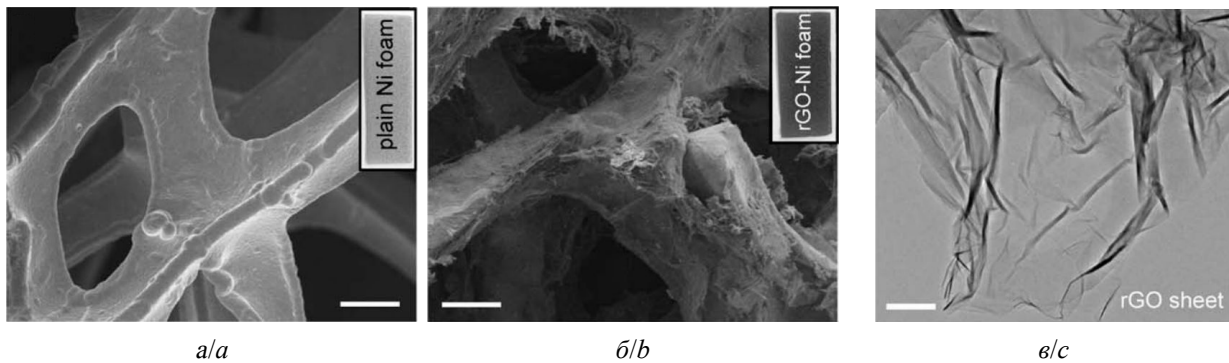


Рис. 12. СЭМ-изображения простой Ni-пены (а) и rGO-декорирующей Ni-пены (б), масштабная линейка 50 мм. ПЭМ-изображение листов rGO, собранных с rGO/Ni-пена электрода (в), масштабная линейка 200 нм [61]
 Fig. 12. SEM images of plain Ni foam (a) and rGO decorated Ni foam (b), scale bars are 50 mm. TEM image of rGO sheets collected from the rGO/Ni foam electrode (c), scale bar is 200 nm. Taken from Ref. [61]

Ni(OH)₂/УНТ электрод содержит слой хлопьев Ni(OH)₂ на пучках УНТ, непосредственно выращенных на пеноникеле (ПН (NF)), с очень высокой загрузкой, которая по площади составляла 4.85 мг·см⁻² для Ni(OH)₂ (рис. 13).

Ni(OH)₂/УНТ/ПН электрод демонстрирует наивысшую удельную ёмкость 3300 Ф·г⁻¹ и максимальную ёмкость на единицу площади, которая составляет 16 Ф·см⁻². Асимметричный суперконденсатор с использованием электрода Ni(OH)₂/УНТ/ПН в качестве положительного электрода в сборке с отрицательным электродом из активированного угля (АС) может достичь высокого напряжения элемента 1.8 В и плотности энергии до 50.6 Вт·кг⁻¹, что более чем в 10 раз выше, чем у традиционных электрохимических двухслойных конденсаторов.

В работе [63] предлагается выращивать нанопластины Ni(OH)₂ (рис. 14) и наночастицы RuO₂ на высококачественных графеновых листах с целью максимизации ёмкости этих материалов.

Затем был сконструирован Ni(OH)₂/графеновый электрод с RuO₂/графеновым электродом, чтобы получить высокопроизводительный асимметричный суперконденсатор с высокой плотностью энергии и мощности, работающий в водном растворе при напряжении ~1.5 В. Асимметричный суперконденсатор обладает значительно большей плотностью энергии, чем симметричные су-

перконденсаторы RuO₂ – RuO₂ или асимметричные суперконденсаторы на основе RuO₂–углерод или Ni(OH)₂–углерод. Высокая плотность энергии ~48 Вт·ч·кг⁻¹ при плотности мощности ~0.23 кВт·кг⁻¹ и высокая плотность мощности ~21 кВт·кг⁻¹ при плотности энергии ~14 Вт·ч·кг⁻¹ были достигнуты в асимметричном суперконденсаторе с электродами Ni(OH)₂/графен и RuO₂/графен. Таким образом, комбинация металл-оксид/графен и металл-гидроксид/графен гибридных материалов для асимметричных суперконденсаторов представляет новый подход для высокоэффективного накопления энергии.

Пористые полые наносферы (или сферические оболочки) [64], изготовленные из наноллистов NiO, синтезированы, и испытаны электрохимические характеристики электродов, изготовленных из этих материалов для суперконденсаторов. Подготовка листовых полых сфер NiO начинается с синтеза полистирольных наносфер с карбоксильной группой (CPS) с последующей двухэтапной процедурой активации и последующим химическим никелированием ядер CPS для получения наночастиц CPS@Ni. Наносферы CPS@Ni превращаются в NiO путем прокалывания при высоких температурах. Электрохимические испытания электродов, изготовленных из полых сфер из наноллиста NiO, имеют улучшенную обратимую ём-

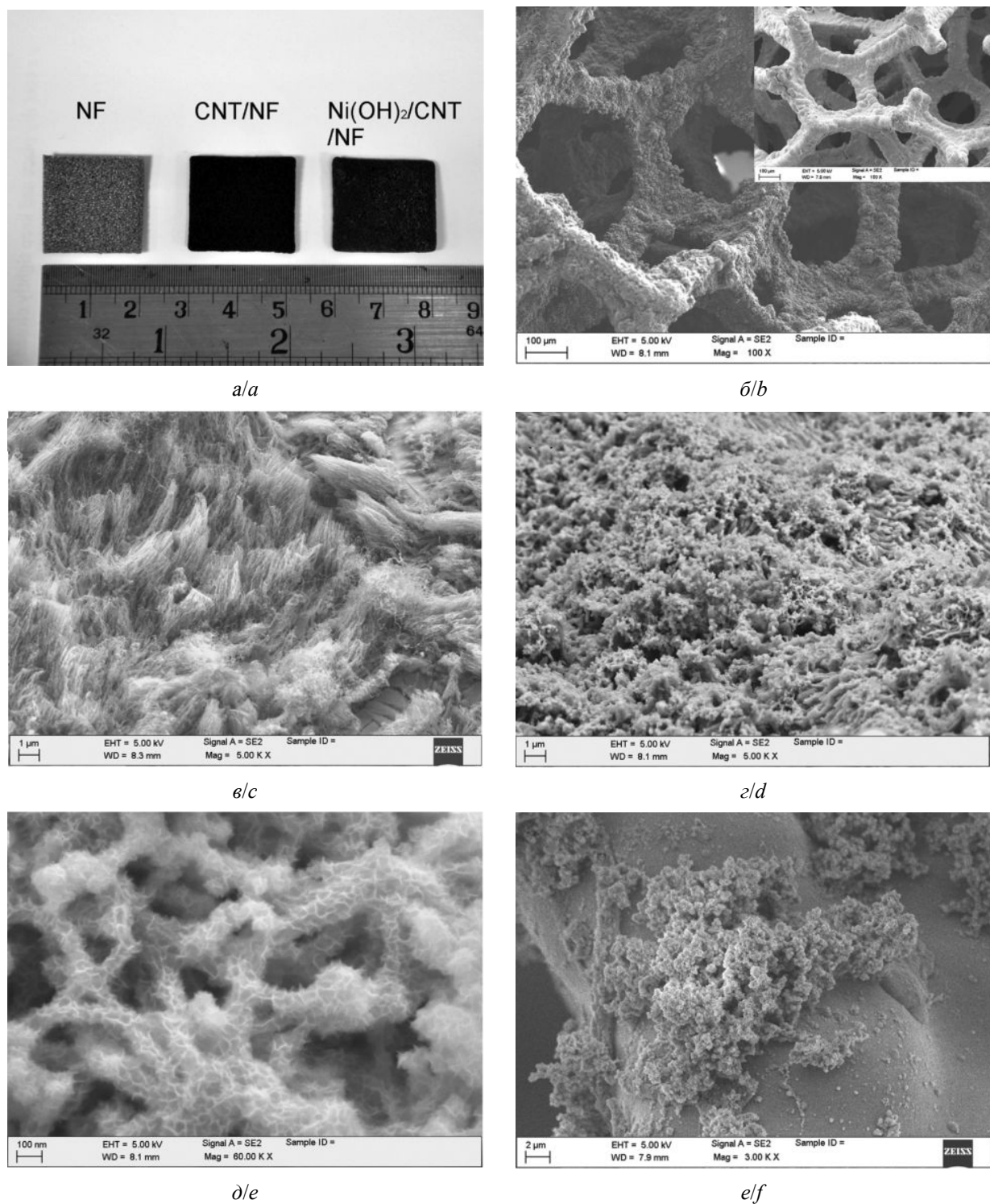


Рис. 13. Фотография пены Ni размером 2 см × 2 см, подложки УНТ/ПН размером 2 см × 2 см и электрода Ni(OH)₂/УНТ/ПН размером 2 см × 2 см (a), и изображения СЭМ из ПН после роста УНТ. На вставке показаны: исходный ПН (b), УНТ, выращенные на ПН (c), Ni(OH)₂, нанесенный на УНТ/ПН (d), и Ni(OH)₂, непосредственно нанесенный на ПН без УНТ (e) [62]

Fig. 13. Photograph of a 2 cm×2 cm Ni foam, a 2 cm×2 cm CNT/NF substrate, and a 2 cm×2 cm Ni(OH)₂/CNT/NF electrode (a), and SEM images of NF after CNT growth, inset: pristine NF (b), CNTs grown on NF (c), Ni(OH)₂ deposited on CNT/NF (d, e), and Ni(OH)₂ directly deposited on NF without CNT support (f). Taken from Ref. [62]

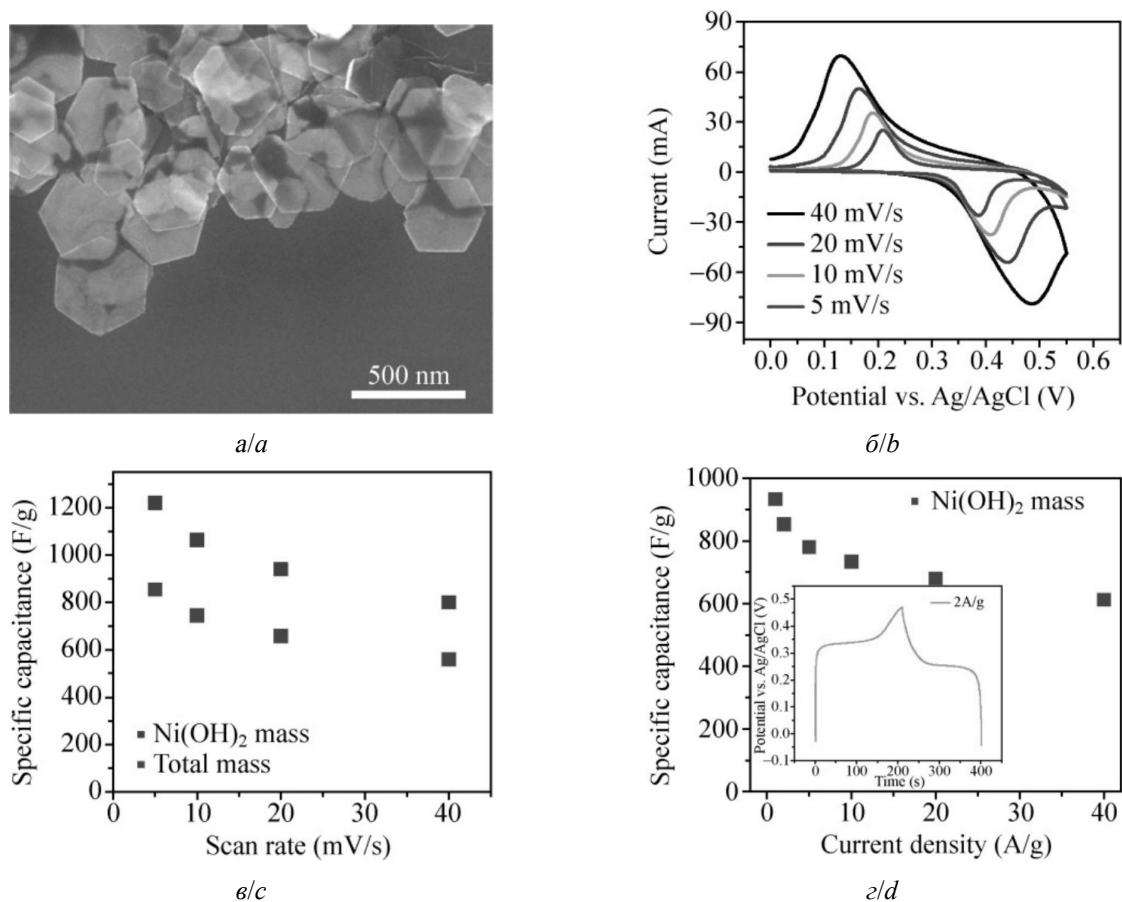


Рис. 14. Ni(OH)₂/графеновый гибридный материал: СЭМ-изображение нанопластин Ni(OH)₂, выращенных на графеновых листах (а); хроновольтамперометрические кривые электрода из Ni(OH)₂/графенового гибрида при различных скоростях сканирования в 1 моль/л KOH (б); средняя удельная ёмкость гибридного электрода Ni(OH)₂/графен при различных скоростях сканирования на основе данных хроновольтамперометрии (в); средняя удельная ёмкость гибридного электрода Ni(OH)₂/графен при различных плотностях гальваностатического заряда и тока разряда (г). На вставке показана кривая гальваностатического заряда и разряда гибридного Ni(OH)₂/графен-электрода при плотности тока 2 А·г⁻¹ [63]

Fig. 14. Ni(OH)₂/graphene hybrid material: SEM image of Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene sheets (a); CV curves of Ni(OH)₂/graphene hybrid at various scan rates in 1 mol/L KOH (b); average specific capacitance of Ni(OH)₂/graphene hybrid at various scan rates based on CV data (c); average specific capacitance of Ni(OH)₂/graphene hybrid at various galvanostatic charge and discharge current densities (d). Inset shows a galvanostatic charge and discharge curve of Ni(OH)₂/graphene hybrid at a current density of 2 A·g⁻¹. Taken from Ref. [63]

кость 600 Ф·г⁻¹ после 1000 циклов при высокой плотности тока 10 А·г⁻¹ (рис. 15).

Считается, что хорошие электрохимические характеристики этих электродов объясняются улучшенным транспортом иона OH⁻ в пористых сетчатых структурах из полых сфер, в которых случайным образом ориентированы NiO нанолиты.

Х. W. D. Lou с соавторами [54] разработали тройные электроды из нанолита/нанопроволоки NiMoO₄ (рис. 16, а, б) на разных подложках. Полученный щелоч-

ной гибридный суперконденсатор NiMoO₄/активированный уголь обеспечивает достаточно высокую плотность энергии и мощности (60.9 Вт·ч·кг⁻¹ при 850 Вт·кг⁻¹ и 41.1 Вт·ч·кг⁻¹ при 17002 Вт·кг⁻¹), как показано на рис. 16, в.

С использованием преимущества массива нанопроволок и синергетического взаимодействия между NiO и CuO на наноразмере был разработан и изготовлен уникальный интегрированный катод из мезопористой матрицы нанопроволок из оксида

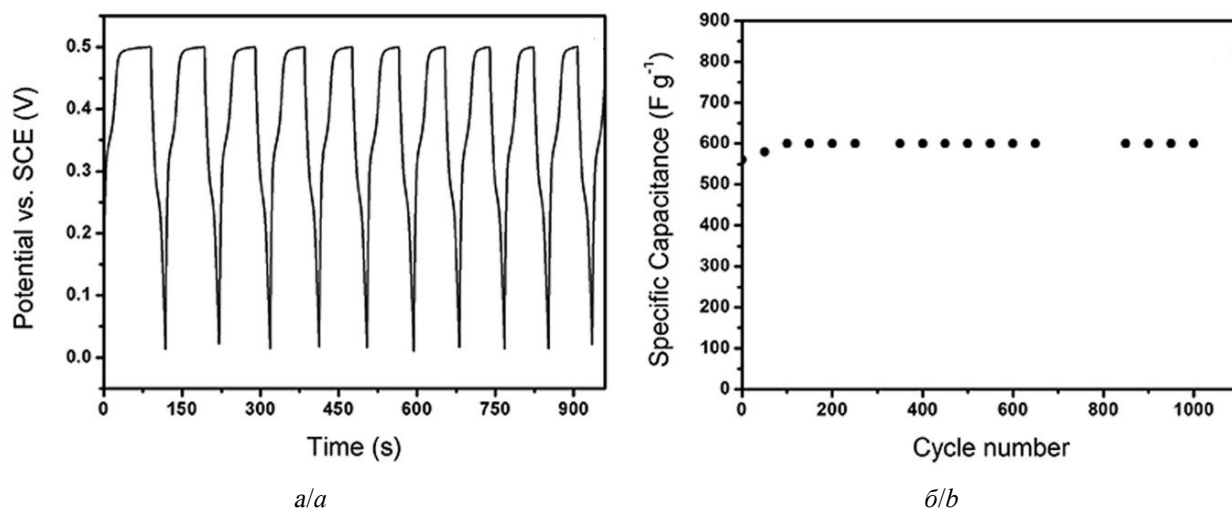


Рис. 15. Гальваностатические кривые заряда и разряда электродов из полых сфер NiO при плотности тока 10 А·г⁻¹ (а). Средняя удельная ёмкость в зависимости от количества циклов электродов из полых сфер NiO при плотности тока 10 А·г⁻¹ (б) [64]

Fig. 15. Galvanostatic charge and discharge voltage profiles of NiO hollow spheres at a current density of 10 A·g⁻¹ (a). Average specific capacitance retention versus cycle number of NiO hollow spheres at a current density of 10 A·g⁻¹ (b). Taken from Ref. [64]

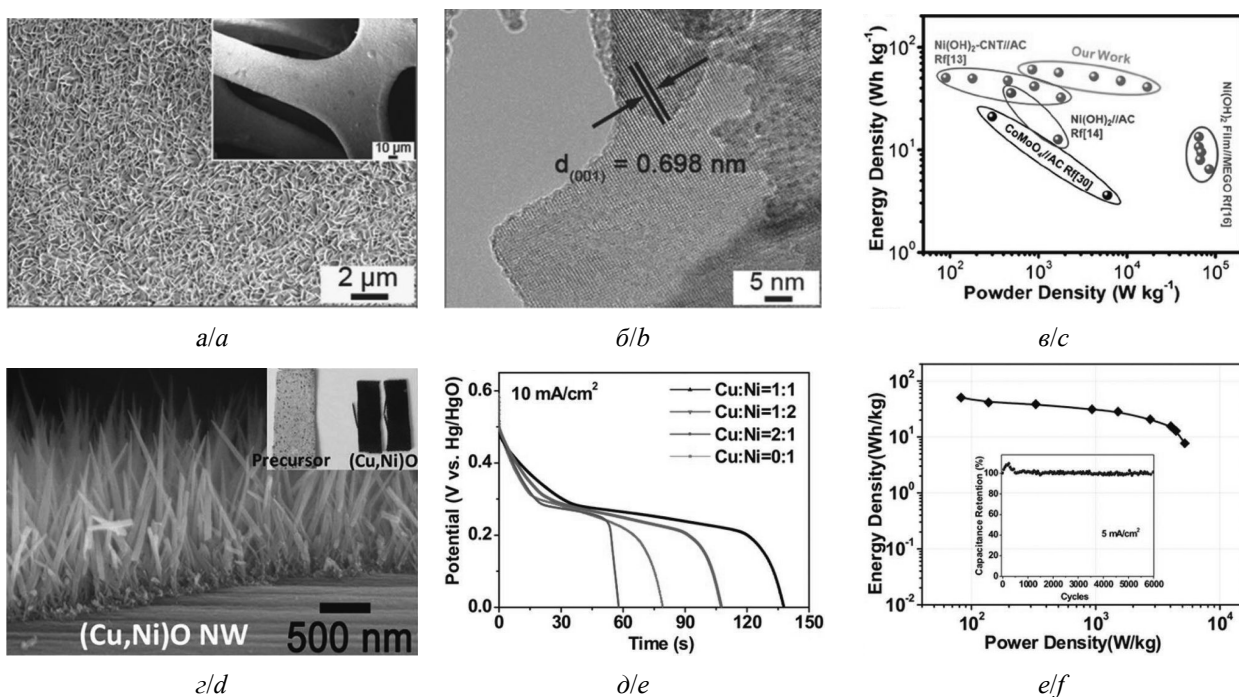


Рис. 16. СЭМ (а) и HRTEM (б) изображения наноллистов NiMoO₄ (NMO-NS). Рагоне диаграмма NMO-NS/AC щелочных гибридных устройств (в) [54]. СЭМ-изображение массива нанопроволок (Cu, Ni)O (д); разрядные кривые (е); Рагоне диаграмма/характеристики циклирования (Cu, Ni)O/AC щелочного гибридного устройства (е) [65]

Fig. 16. SEM (a) and HRTEM (b) images of NiMoO₄ nanosheets (NMO-NS). Ragone plots of NMO-NS/AC alkaline BSH device (c) [54]. SEM image of (Cu,Ni)O nanowire array (d). Discharge curves (e), Ragone plot/cycling performance of (Cu,Ni)O/AC alkaline BSH (f). Taken from Ref. [65]

меди (никеля (Cu, Ni) O) (рис. 16, з) [65]. Электрическая проводимость и электроактивность этого гибридного электрода могут легко регулироваться путем изменения отношения Cu:Ni (рис. 16, д), и оптимизированный электрод достиг высокой ёмкости $\approx 260 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Гибридный щелочной суперконденсатор (Cu, Ni)O//AC продемонстрировал отличные рабочие характеристики с точки зрения высокой плотности энергии ($50.3 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$), высокой плотности мощности ($5313.4 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$) и превосходной стабильности при циклировании (100% сохранение ёмкости после 6000 циклов), как показано на рисунке 16, е.

В работе [66] предлагается материал для суперконденсатора, представляющий собой кобальтит никеля в виде нанокристаллов размером 3–5 нм в углеродном аэрогеле, нанесенный на мезопористую матрицу с высокой удельной поверхностью и высокой электропроводностью. Этот материал характеризуется низкой стоимостью и экологической чистотой. Композит кобальтит никель/углеродный аэрогель демонстрирует сверхвысокие ёмкости около $1700 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости сканирования $25 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ в пределах потенциального окна – от 0.05 до 0.5 В в 1 М растворах NaOH. Композит также обладает высокой удельной ёмкостью выше $800 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости сканирования $500 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ и де-

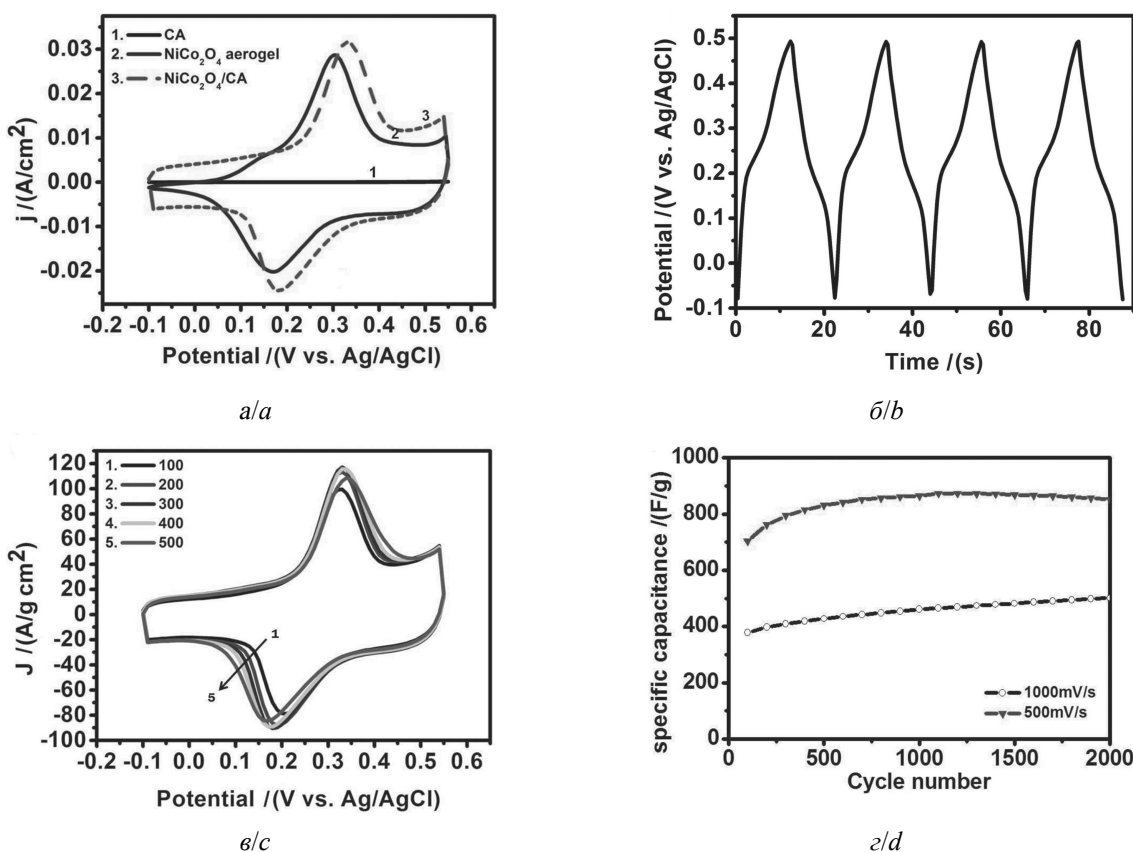


Рис. 17. Циклические вольтамперограммы углеродного аэрогеля, NiCo₂O₄ аэрогеля и NiCo₂O₄/углеродного аэрогеля (а). Циклы заряда/разряда NiCo₂O₄/углеродного аэрогелевого композита (б). Циклические вольтамперограммы NiCo₂O₄/углеродных аэрогелевых композитов на 100, 200, 300, 400 и 500-м циклах (в). Циклическая стабильность NiCo₂O₄/углеродных аэрогелевых композитов при 500 и 1000 мВ/с (г) [66]

Fig. 17. Cyclic voltammograms of carbon aerogel, NiCo₂O₄ aerogel, and NiCo₂O₄/carbon aerogel composite (a). Charging/discharging cycles of NiCo₂O₄/carbon aerogel composite (b). Cyclic voltammograms of NiCo₂O₄/carbon aerogel composites at cycles 100, 200, 300, 400, and 500 (c). Cyclic stabilities of NiCo₂O₄/carbon aerogel composites at 500 and 1000 mV/s (d). Taken from Ref. [66]

монстрирует незначительную 2.4%-ную потерю ёмкости после 2000 циклов (рис. 17).

Высокие характеристики этого материала объясняются более полным использованием кобальтита никеля для генерации псевдоёмкости, возможно, благодаря композитной структуре, за счет хорошего доступа электролита и легкого переноса носителей заряда, ионов и электронов внутри композитного электрода.

В работе [67] предлагается легкий двухэтапный гидротермальный способ для полу-

чения иерархических однородных полых мезопористых микрогантелей NiCo_2S_4 (*NCS-MD*) для суперконденсаторов (рис. 18).

Физико-химические исследования показывают, что полученные *NCS-MD* с мезопористыми каналами в наноболочках содержат большое количество частиц Co(III) и Ni(III) , имеют большую площадь поверхности ($\approx 80 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)/объем пор ($\approx 0.12 \text{ м}^3 \cdot \text{г}^{-1}$). Полученный псевдоёмкостный электрод *NCS-MD* с массовой загрузкой 7 мг/см^2 демонстрируют замечательные гравиметриче-

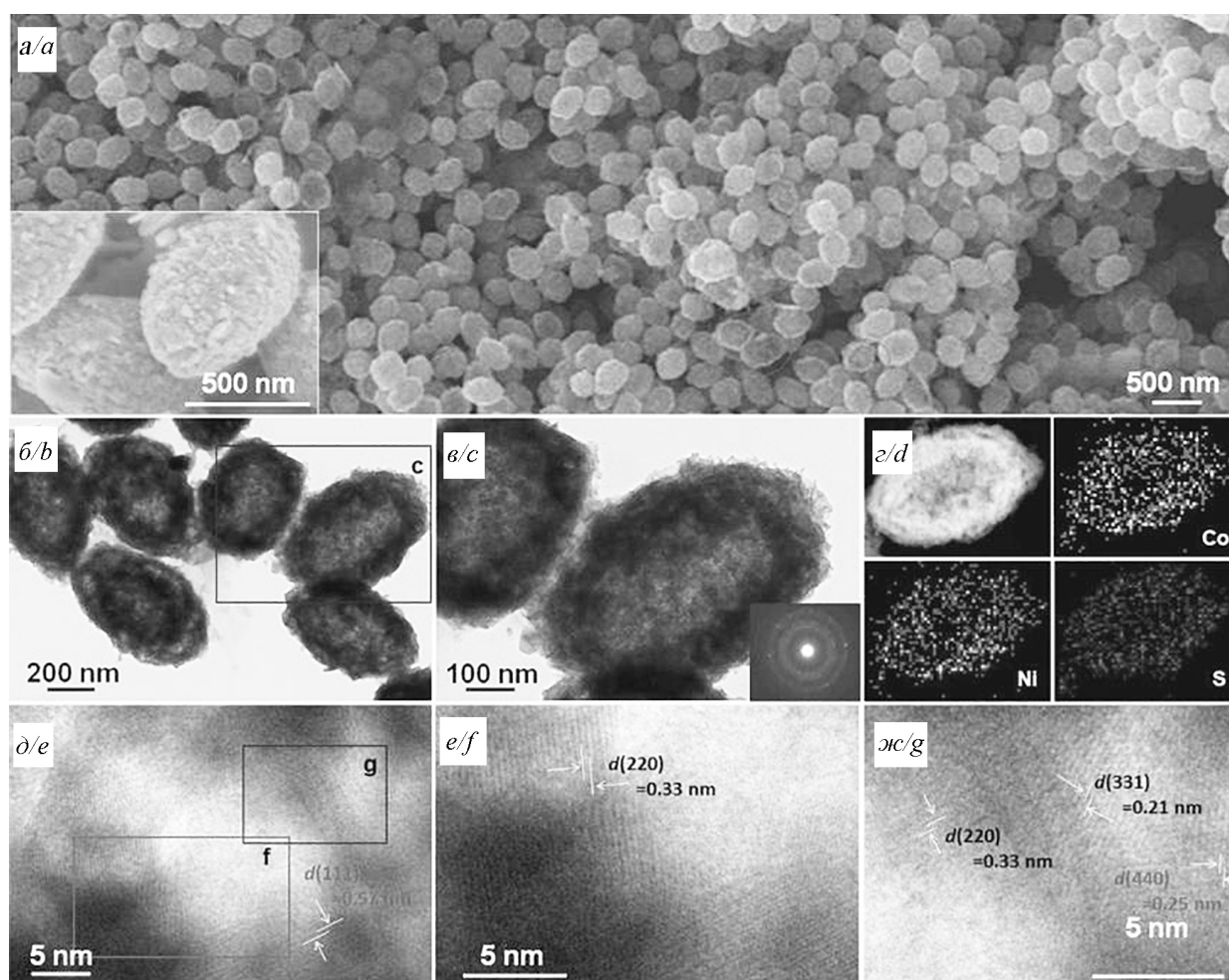


Рис. 18. FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) (a–c), TEM (d–e), HRTEM (High-resolution transmission electron microscopy) (ж, з) – изображения и SAED (Selected area diffraction) – структура (u) полученных полых мезопористых *NCS-MD*. Изображения на рисунках (б–з) взяты из увеличенных прямоугольных областей на рисунках (a–e), как указано в [67]

Fig. 18. FESEM (a–c), TEM (d–f), HRTEM (g, h) images, and SAED pattern (i) of the resultant hollow mesoporous *NCS-MDs*. The images in panels (b–h) are taken from the enlarged rectangular regions in panels (a–g) as indicated. Taken from Ref. [67]

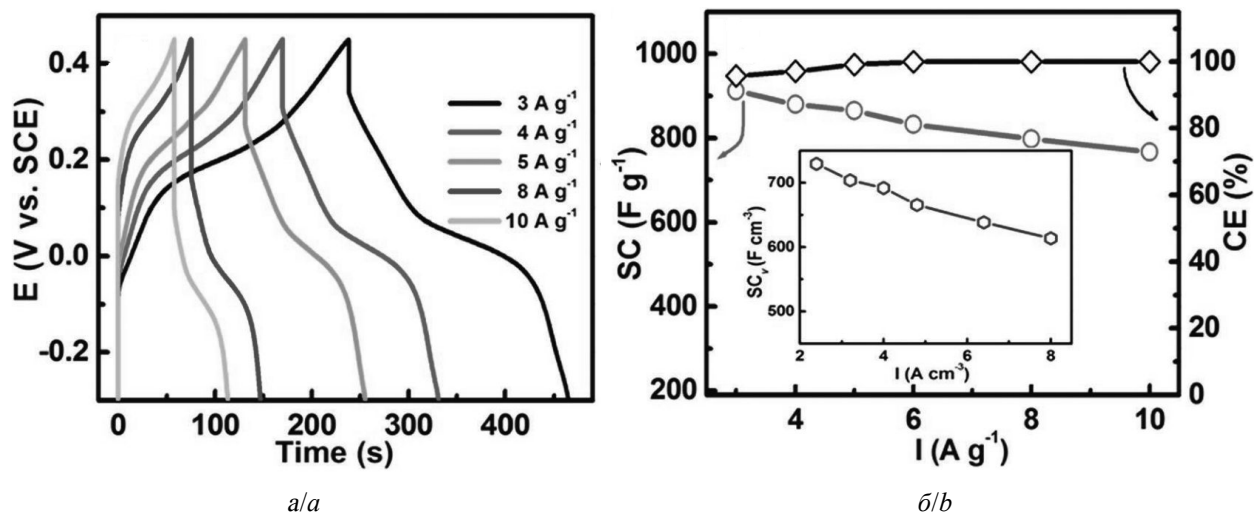


Рис. 19. Типичные профили заряда-разряда (а) и соответствующие удельные ёмкости в зависимости от плотности тока для полого мезопористого электрода *NCS-MD* (б). Вставка на рисунке (б) соответствует удельной ёмкости в зависимости от плотности тока [67]

Fig. 19. Typical charge-discharge profiles (a) and corresponding SCs as a function of current density for the hollow mesoporous *NCS-MDs* electrode (b). The inset in panel (b) is for the corresponding SCv versus current density. Taken from Ref. [67]

ские/объемные удельные ёмкости $\approx 912 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ ($\approx 729 \text{ Ф}\cdot\text{см}^{-3}$) при плотности тока $3 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ и даже $\approx 767 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ ($\approx 613 \text{ Ф}\cdot\text{см}^{-3}$) при высокой плотности тока $10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 19). Снижение ёмкости на ≈ 13 и $\approx 18\%$ наблюдается в течение 5000 непрерывных циклов при скоростях тока 6 и $10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно (рис. 20). Кроме того, гибридное устройство с высокой плотностью энергии, изготовленное с использованием полых *NCS-MD* и активированного угля из биомассы как положительного и отрицательного электродов соответственно, обеспечивает плотность энергии $\approx 35.4 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при плотности мощности $\approx 381.2 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ и превосходную электрохимическую стабильность при различных скоростях в течение 11000 циклов.

Эти результаты показывают, что пустотелые мезопористые *NCS-MD* можно использовать в качестве перспективного электрода для гибридных суперконденсаторов следующего поколения.

В [68] сообщается об изготовлении высококачественных однородных полых гетеро-микро-веретенообразных частиц $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$ (*NCCS*). Электрод для супер-

конденсаторов, полученный из этих частиц при массовой загрузке $5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$, обеспечивает псевдоёмкость $\sim 749 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $4 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ и удерживает ее на уровне примерно $620 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $15 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ за счёт

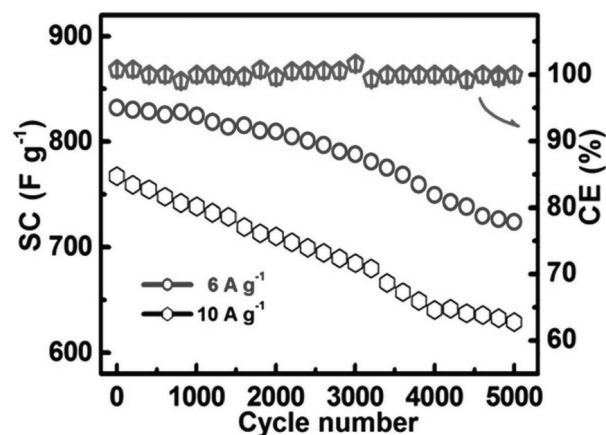


Рис. 20. Циклические характеристики при плотностях тока 6 и $10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ и соответствующие данные по ёмкости ($10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$) в течение 5000 последовательных циклов для полого мезопористого электрода *NCS-MD* [67]

Fig. 20. Long-term cycling behaviors at current densities of 6 and $10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$, and corresponding CE data ($10 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$) over 5000 consecutive cycles for the hollow mesoporous *NCS-MDs* electrode. Taken from Ref. [67]

синергетического вклада от структурных/композиционных/компонентных достоинств. Кроме того, асимметричное устройство на основе полых гетеро-микро-веретенообразных частиц $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$ показало высокую плотность энергии около $33.5 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при удельной мощности $150 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$, а также низкое снижение ёмкости примерно $\sim 0.007\%$ за цикл в течение 5000 циклов при токе $5 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$.

В настоящем исследовании [69] представлены синтез и морфологические, структурные и электрохимические характеристики смеси тройных оксидов, содержащей никель, кобальт и олово. Тройной оксид синтезируется методом Печини с последующим нанесением на титановую подложку в виде тонкой пленки. *XRD* и *EDS* исследования подтверждают образование пленки тройного оксида с аморфной природой. *SEM* анализ показывает, что трещины на пленке способствуют увеличению площади поверхности, что является интересной особенностью для электрохимических конденсаторов. Полученный электрод характеризуется удельной ёмкостью $328 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ и сохранением ёмкости 86% в течение 600 циклов. Значения удельной мощности и удельной энергии составили $345.7 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ и $18.92 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ соответственно.

Помимо материалов на основе Ni, соединения на основе Co имеют аналогичные плато потенциала, и были тщательно исследованы в качестве катода для щелочного гибридного суперконденсатора [70, 71].

Например, X. Z. Yu с соавторами подготовили новый наноструктурный катод CoMoO_4 -3D графенового типа путем химического осаждения из паровой фазы и последующей гидротермической реакции (рис. 21, а) [72].

Обладая стабильной структурой, высокой электропроводностью и большой площадью поверхности, этот электрод демонстрировал потенциальное плато в пределах 0.1–0.4 В и мог даже заряжаться при очень высокой плотности тока $85.71 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$. Полученное в результате устройство CoMoO_4 -3D с графеновым активированным углем показало максимальную удельную энергию $21.1 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ и удельную мощность $4104 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$, а также высокую циклическую способность (87.4% после 10000 циклов).

Оксиды железа являются одними из немногих кандидатов на аноды для перезаряжаемых щелочных батарей (таких как Ni-Fe батареи) из-за их низкой стоимости, экологичности и доступности. Однако применение оксидов железа в щелочных гибридных суперконденсаторах изучалось редко. Недостатками Fe-оксидных анодов

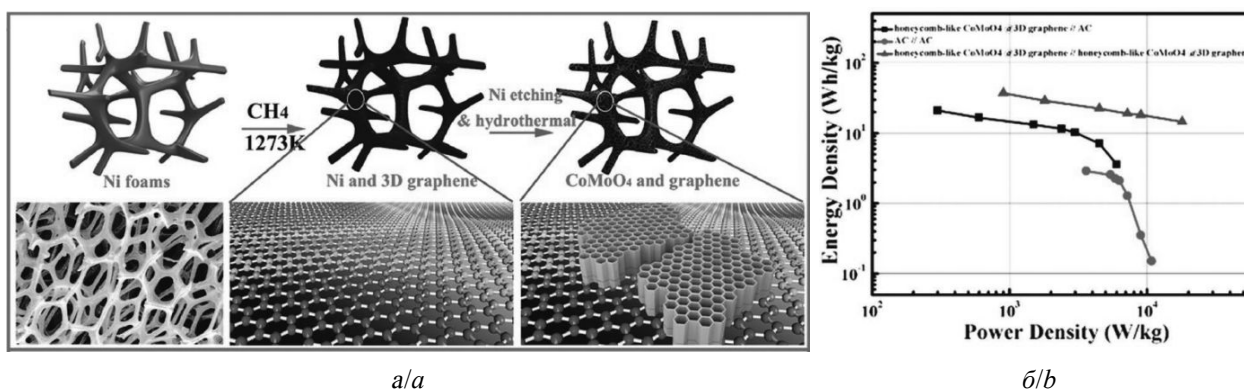


Рис. 21. Схематическое изображение процесса синтеза графенового гибридного электрода CoMoO_4 -3D (а). Рагоне диаграмма CoMoO_4/AC гибридного устройства (б) [72]

Fig. 21. Schematic illustration of the synthesis process of CoMoO_4 -3D graphene hybrid electrode (а). Ragone plot of CoMoO_4/AC BSH (b). Taken from Ref. [72]

являются их сравнительно низкая проводимость и измельчение при циклировании или при высоких плотностях тока (огромное объемное расширение). Для решения этих проблем применялись различные стратегии, такие как проектирование структуры ядро/оболочка и композиты с наноуглеродом/проводящим полимером и т. д. [73–78].

Для создания высокопроизводительного щелочного гибридного устройства на основе Fe группа исследователей [79] предложила использовать защитную углеродную оболочку и синтезировала анод из массива наностержней Fe₃O₄–углеродное связую-

щее. С легким углеродным покрытием объемное расширение и возможная структурная деформация были эффективно ограничены, углеродная оболочка также улучшила электропроводность (рис. 22, а). Чтобы понять электрохимию электродов, систематически исследовали эволюцию компонентов на разных стадиях хроновольтамперометрических измерений и механизм накопления энергии Fe₃O₄-углеродного электрода в КОН электролите. Процесс преобразования «Fe³⁺ ⇌ Fe⁰» во время заряда/разряда был представлен, как показано на рис. 22, б. Этот гибридный электрод работал в под-

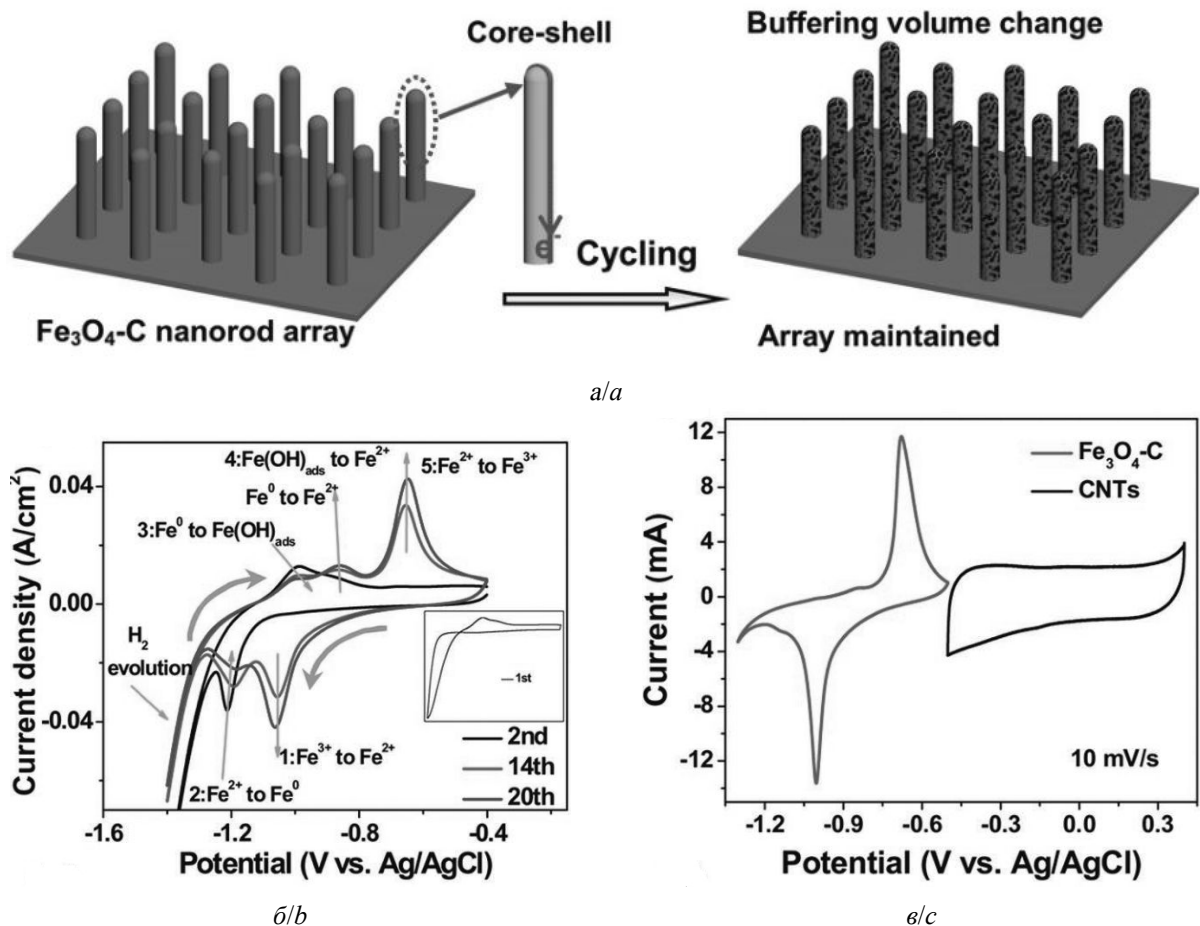


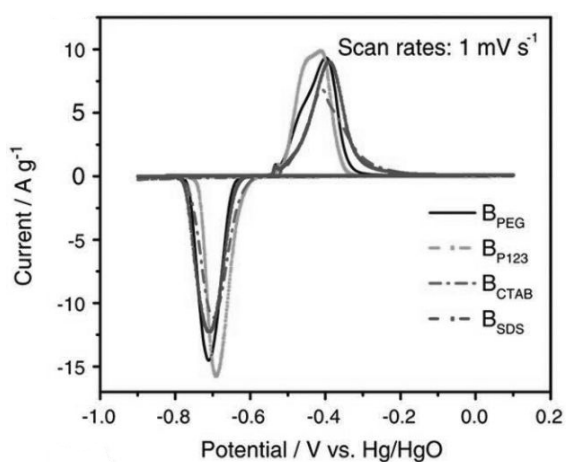
Рис. 22. Схематическое изображение достоинств электрода Fe₃O₄/C (а). Механизм накопления энергии электрода Fe₃O₄/C в электролите КОН (б). Сравнительные хроновольтамперометрические кривые анода Fe₃O₄/C и катода УНТ в трехэлектродных ячейках (в) [79]

Fig. 22. Schematic illustration of Fe₃O₄/C electrode's merits (a). Energy storage mechanism of Fe₃O₄/C electrode in KOH electrolyte (b). Comparative CV curves of Fe₃O₄/C anode and CNTs cathode in three-electrode cells (c). Taken from Ref. [79]

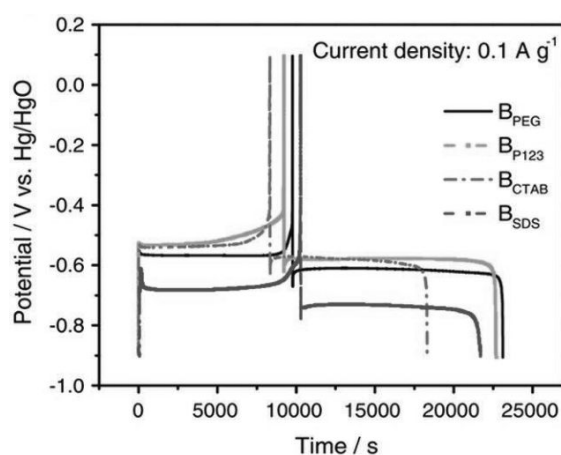
ходящем диапазоне потенциалов, который хорошо сопоставлялся с ёмкостным электродом из углеродных нанотрубок (УНТ) при сравнении хроновольтамперометрических кривых (рис. 22, в). Следовательно, был собран новый УНТ/ Fe_3O_4 – щелочной гибридный суперконденсатор с напряжением ≈ 1.6 В [79].

Другим перспективным электродным материалом для щелочных гибридных устройств является оксид висмута (Bi_2O_3). Хотя в качестве суперконденсаторного электрода он использовался еще в 2006 г. [80],

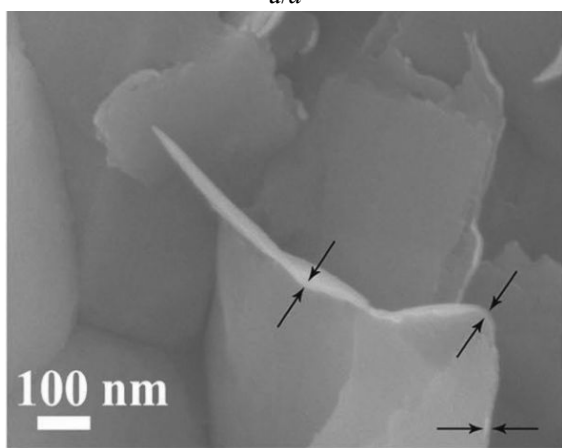
Bi_2O_3 уделялось гораздо меньше внимания по сравнению с другими материалами для щелочных аккумуляторных электродов [81]. Bi_2O_3 обычно обладает лучшими характеристиками, чем оксиды на основе железа; он имеет более сильные окислительно-восстановительные пики хроновольтамперометрических кривых и более ровные зарядно-разрядные плато в основных электролитах (рис. 23, а, б) [82]. В частности, окислительно-восстановительные потенциалы Bi_2O_3 несколько выше, чем у оксидов Fe;



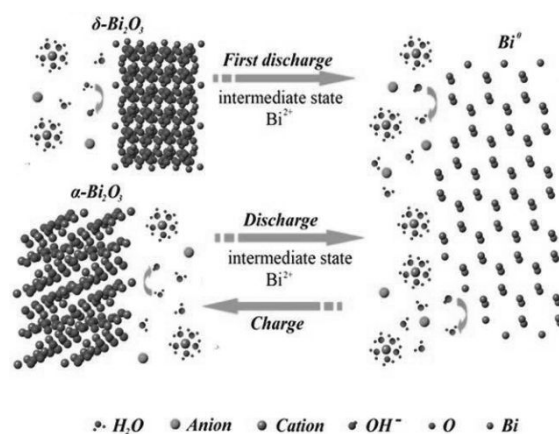
a/a



б/б



в/с



г/д

Рис. 23. Типичные хроновольтамперометрические кривые (а), заряд-разрядные кривые электрода Bi_2O_3 в щелочном электролите (б) [82]. СЭМ-изображение нанолитовой пленки Bi_2O_3 (в). Механизм накопления энергии Bi_2O_3 в водных электролитах (г) [84]

Fig. 23. Typical CV (a), charge-discharge curves of Bi_2O_3 electrode in alkaline electrolyte (b). Taken from Ref. [82]. SEM image of Bi_2O_3 nanosheet film (c). Energy storage mechanism of Bi_2O_3 in aqueous electrolytes (d). Taken from Ref. [84]

в этом отношении электролиза воды можно избежать более эффективно.

R. K. Selvan с соавторами [83] использовали цветковоподобный Vi_2O_3 и активированный уголь в качестве электродов для создания щелочного гибридного устройства, которое продемонстрировало плотность энергии $10.2 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при $1.5 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. Несмотря на некоторый прогресс, механизм работы электродов Vi_2O_3 не был хорошо понят, и общая производительность устройства требовала значительного улучшения.

Группа исследователей [84] изготовила пленочный электрод из ультратонких наноллистов Vi_2O_3 (без связующего вещества и добавок; рис. 23, в), который показал превосходные электрохимические характеристики в более чем семнадцати нейтральных водных электролитах с высокой ёмкостью $60360 \text{ мА}\cdot\text{ч г}^{-1}$. Был представлен уникальный механизм накопления энергии «квазиконверсионная реакция», который отличается от обычного механизма интеркаляционного типа ($\text{Vi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Vi}^0$) (рис. 23, з). Работа [84] показала большой потенциал Vi_2O_3 в гибридных устройствах с водным электролитом. Таким образом, разработка микро/наноструктурированного электрода Vi_2O_3 (особенно для повышения стабильности при циклировании) приведет к созданию щелочных гибридных суперконденсаторов с высокими характеристикам.

D. Qu с соавторами [85] сообщили о гибридном устройстве, сконструированном с использованием электродов из активированного угля и композита «углерод-наночастицы Vi_2O_3 » в электролите КОН. Было установлено, что ёмкость устройства была

увеличена примерно на 84% по сравнению с типичной симметричной системой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гибридные суперконденсаторы на водной основе, использующие электрод батареинного типа, сочетают высокую плотность энергии по сравнению со стандартными электрохимическими конденсаторами с долговременной циклируемостью, что делает их пригодными для применений в гибридных электромобилях. Однако их мощность ограничена, что суживает их использование в системах, где заряд/разряд должен выполняться в течение нескольких минут (но не секунд). Для повышения мощности фарадеевского электрода могут быть полезны наноструктурированные материалы, но структурные и микроструктурные изменения, происходящие при циклировании, могут нивелировать эффект наноструктурирования в зависимости от электролита. Основными направлениями исследований являются увеличение ёмкости электродов в сочетании с расширением диапазона напряжений ячейки путем регулирования реакций выделения газа.

Использование водных электролитов является основным преимуществом при изготовлении устройств, поскольку могут использоваться недорогие материалы и процессы. Кроме того, получающиеся гибридные или асимметричные конденсаторы могут эксплуатироваться более безопасно, учитывая их электротермическое поведение и слабое воздействие паров электролита на окружающую среду в случае разрыва ячейки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brousse T., Belanger D., Long J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162. P. A5185–A5189. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>
2. Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 2483–2498. DOI: [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. P. A484–A492. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1559067>
4. Guillemet P., Dugas R., Scudeller Y., Brousse T. Electro-thermal analysis of a hybrid activated carbon/ mno_2 aqueous electrochemical capacitor // 207th

Meeting of the ElectroChemical Society. Quebec City, Canada, May 15–20, 2005.

5. Дасоян М. А., Азуф И. А. Современная теория свинцового аккумулятора. Л.: Энергия, 1975. 312 с.

6. Pell W. G., Conway B. E. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery type electrodes // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 136. P. 334–345. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.021>

7. Varakin I. N., Klementov A. D., Litvinenko S. V., Starodubtsev N. F., Stepanov A. B. New ultracapacitors developed by JSC ESMA for various applications // Proceedings of the 8th international seminar on double-layer capacitors and similar devices. Deerfield Beach, FL: Florida Educational Seminars Inc., December 1998.

8. Toupin M., Brelanger D., Hill I. R., Quinn D. Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 140. P. 203–210. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.014>

9. Vol'fkovich Yu. M., Shmatko P. A. High Energy Supercapacitors // Proceeding of the 8th international seminar on double layer capacitors and similar energy storage devices. deerfield beach, FL, 1998. Special issue.

10. Vol'fkovich Y. M., Serdyuk T. M. Electrochemical capacitors // *Russ. J. Electrochem.* 2002. Vol. 38. P. 935–958.

11. Moseley P. T., Nelson R. F., Hollenkamp A. F. The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 157. P. 3–10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.031>

12. Cericola D., Kötz R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 72. P. 1–17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.151>

13. Chen H., Cong T. N., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y. Progress in electrical energy storage system: A critical review // *Prog. Nat. Sci.* 2009. Vol. 19. P. 291–312. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>

14. Kazaryan S. A., Razumov S. N., Litvinenko S. V., Kharisov G. G., Kogan V. I. Mathematical model of heterogeneous electrochemical capacitors and calculation of their parameters // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153. P. A1655–A1671. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2212057>

15. Ni J., Wang H., Qu Y., Gao L. PbO₂ electrodeposited on graphite for hybrid supercapacitor applications // *Phys. Scr.* 2013. Vol. 87, № 4. 045802. DOI: <https://doi.org/10.1088/0031-8949/87/04/045802>

16. Yu N., Gao L., Zhao S., Wang Z. Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 3835–3841. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.086>

17. Perret P., Brousse T., Brelanger D., Guay D. Electrochemical template synthesis of ordered lead dioxide nanowires // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156. P. A645–A651. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3139024>

18. Pletcher D., Wills R. A novel flow battery: a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part II. Flow cell studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. Vol. 6. P. 1779–1785. DOI: <https://doi.org/10.1039/B401116C>

19. Hazza A., Pletcher D., Wills R. A novel flow battery—A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): IV. The influence of additives // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 149. P. 103–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.049>

20. Li X., Pletcher D., Walsh F. C. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VII. Further studies of the lead dioxide positive electrode // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 4688–4695. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.075>

21. Pletcher D., Wills R. A novel flow battery—A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): III. The influence of conditions on battery performance // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 149. P. 96–102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.048>

22. Pletcher D., Zhou H., Kear G., Low C. T. J., Walsh F. C., Wills R. G. A. A novel flow battery—A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): V. Studies of the lead negative electrode // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 180. P. 621–629. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.024>

23. Pletcher D., Zhou H., Kear G., Low C. T. J., Walsh F. C., Wills R. G. A. A novel flow battery—A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II): Part VI. Studies of the lead dioxide positive electrode // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 180. P. 630–634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.025>

24. Perret P., Khani Z., Brousse T., Bélanger D., Guay D. Carbon/PbO₂ asymmetric electrochemical capacitor based on methanesulfonic acid electrolyte // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 8122–8128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.125>

25. Kopczyński K., Kolanowski Ł., Baraniak M., Lota K., Sierczyńska A., Lota G. Highly amorphous PbO₂ as an electrode in hybrid electrochemical capacitors // *Current Applied Physics*. 2017. Vol. 17, iss. 1. P. 66–71. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.10.021>

26. Wenli Zhang, Haibo Lin, Haishen Kong, Haiyan Lu, Zhe Yang, Tingting Liu. High energy density PbO₂/activated carbon asymmetric electrochemical capacitor based on lead dioxide electrode with three-dimensional porous titanium substrate // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, iss. 30. P. 17153–17161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.039>

27. Grgur B. N., Žeradžanin A., Gvozdenović M. M., Maksimović M. D., Trišović T. Lj., Jugović B. Z. Electrochemical characteristics of rechargeable polyaniline/lead dioxide cell // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 217. P. 193–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.025>

28. *Petersson I., Ahlberg E.* Oxidation of electro-deposited lead–tin alloys in 5M H₂SO₄ // *J. Power Sources*. 2000. Vol. 91. P. 143–149. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00459-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00459-6)
29. *Lam L. T., Louey R.* Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 158. P. 1140–1148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.022>
30. *Lam L. T., Louey R., Haigh N. P., Lim O. V., Vella D. G., Phyland C. G., Vu L. H., Furukawa J., Takada T., Monma D., Kano T.* VRLA ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174. P. 16–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.047>
31. *Cooper A., Furukawa J., Lam L., Kellaway M.* The UltraBattery—a new battery design for a new beginning in hybrid electric vehicle energy storage // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 188. P. 642–649. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.119>
32. *Furukawa J., Takada T., Monma D., Lam L. T.* Further demonstration of the VRLA-type UltraBattery under medium-HEV duty and development of the flooded-type UltraBattery for micro-HEV applications // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 1241–1245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.080>
33. *Wu Zhang, Yao Hui Qu, Li Jun Gao.* Performance of PbO₂/activated carbon hybrid supercapacitor with carbon foam substrate // *Chinese Chemical Letters*. 2012. Vol. 23, iss. 5. P. 623–626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2012.03.013>
34. *Conway B. E., Pell W. G.* Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices // *J. Solid State Electrochem*. 2003. Vol. 7. P. 637–644. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-003-0395-7>
35. *Yu N., Gao L.* Electrodeposited PbO₂ thin film on Ti electrode for application in hybrid supercapacitor // *Electrochem. Commun*. 2009. Vol. 11. P. 220–222.
36. *Axion Power International Inc.*: [site]. URL: <http://www.axionpower.com/> <https://investorshub.advnfn.com/Axion-Power-International-Inc-AXPWQ-3854/> <http://www.axionpower.com/profiles/investor/fullpage.asp?f=1&BzID=1933&to=cp&Nav=0&LangID=1&s=0&ID=10294> (дата обращения: 27.11.2018).
37. *Beliakov A. L., Brintsev A. M.* Development and Application of Combined Capacitors: Double Electric Layer–Pseudocapacity // *Proceedings of the 7th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*. Deerfield Beach, FL: Florida Educational Seminars Inc., December 1997. Vol. 7.
38. *Beliakov A. L.* Technological aspects of reliability of electrochemical capacitors being used at heavy-duty operating conditions // *Proceedings of the 8th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Devices*. Deerfield Beach, FL: Florida Educational Seminars Inc., December 1998.
39. *Varakin I. N., Klementov A. D., Litvinenko S. V., Starodubtsev N. F., Stepanov A. B.* New Ultracapacitors Developed by JSC ESMA for Various Applications // *Proceedings of the 8th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Devices*. Deerfield Beach, FL: Florida Educational Seminars Inc., December 1998.
40. *Stepanov A. B., Varakin I. N., Menukhov V. V.* Double layer capacitor. US Patent 5986876, 1999. URL: <https://patents.google.com/patent/US5986876A/en> (дата обращения: 10.01.2019).
41. *Burke A.* Ultracapacitors: why, how, and where is the echnology // *J. Power Sources*. 2000. Vol. 91. P. 37–50. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)004805-7](http://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)004805-7)
42. *Вольфкович Ю. М., Сердюк Т. М.* Электрохимические конденсаторы // *Электрохимическая энергетика*. 2001. Т. 1, № 4. С. 14–28.
43. *Беляков А. И.* Электрохимические суперконденсаторы: текущее состояние и проблемы развития // *Электрохимическая энергетика*. 2006. Т. 6, № 3. С. 146–149.
44. *Inoue H., Namba Y., Higuchi E.* Preparation and haracterization of Ni-based positive electrodes for use in aqueous electrochemical capacitors // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 6239–6244. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.018>
45. *Zhao Y., Lai Q. Y., Hao Y. J., Ji X. Y.* Study of electrochemical performance for AC/(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)₂ // *J. Alloys Compd*. 2009. Vol. 471. P. 466–469. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.131>
46. *Wang H., Gao Q., Hu J.* Asymmetric capacitor based on superior porous Ni–Zn–Co oxide/hydroxide and carbon electrodes // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 3017–3024. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.059>
47. *Liang Y.-Y., Li H.-L., Zhang X.-G.* A novel asymmetric capacitor based on Co(OH)₂/USY composite and activated carbon electrodes // *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 473. P. 317–322. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.087>
48. *Kong L.-B., Liu M., Lang J.-W., Luo Y.-C., Kang L.* Asymmetric supercapacitor based on loose-packed cobalt hydroxide nanoflake materials and activated carbon // *J. Electrochem. Soc*. 2009. Vol. 156, iss. 12. P. A1000–A1004. DOI: <http://doi.org/10.1149/1.3236500>
49. *Gujar T. P., Shinde V. R., Lokhande C. D., Han S.-H.* Electrosynthesis of Bi₂O₃ thin films and their use in electrochemical supercapacitors // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 161. P. 1479–1485. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036>
50. *Kolathodi M. S., Palei M., Natarajan T. S.* Electrospun NiO nanofibers as cathode materials for high performance asymmetric supercapacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 7513–7522. DOI: <http://doi.org/10.1039/C4TA07075E>
51. *Ren X., Guo C., Xu L., Li T., Hou L., Wei Y.* Facile Synthesis of Hierarchical Mesoporous Honeycomb-like NiO for Aqueous Asymmetric Supercapacitors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 19930–19940. DOI: <http://doi.org/10.1021/acsami.5b04094>

52. Yan J., Fan Z., Sun W., Ning G., Wei T., Zhang Q., Zhang R., Zhi L., Wei F. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 2632–2641. DOI: <http://doi.org/10.1002/adfm.201102839>
53. Ji J., Zhang L. L., Ji H., Li Y., Zhao X., Bai X., Fan X., Zhang F., Ruoff R. S. Nanoporous Ni(OH)₂ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. P. 6237–6243. DOI: <http://doi.org/10.1021/nn4021955>
54. Peng S., Li L., Wu H. B., Madhavi S., Lou X. W. D. Controlled growth of NiMoO₄ nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, iss. 2. P. 1401172. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201401172>
55. Cai F., Kang Y., Chen H., Chen M., Li Q. Hierarchical CNT@NiCo₂O₄ core-shell hybrid nanostructure for high-performance supercapacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 11509–11515. DOI: <http://doi.org/10.1039/C4TA01235F>
56. Dai C. S., Chien P. Y., Lin J. Y., Chou S. W., Wu W. K., Li P. H., Wu K. Y., Lin T. W. Hierarchically structured Ni₃S₂/carbon nanotube composites as high performance cathode materials for asymmetric supercapacitors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. Vol. 5. P. 12168–12174. DOI: <http://doi.org/10.1021/am404196s>
57. Wang D.-W., Li F., Cheng H.-M. Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 185. P. 1563–1568. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.032>
58. Казаринов И. А., Волинский В. В., Ключев В. В., Новосёлов М. А. От щелочных аккумуляторов к суперконденсаторам. Оксидноникелевый электрод: теория процессов и современные технологии его изготовления // *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т. 17, № 4. С. 173–224. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-4-173-224>
59. Park J. H., Park O. O., Shin K. H., Jin C. S., Kim J. H. An electrochemical capacitor based on a Ni(OH)₂/activated carbon composite electrode // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002. Vol. 5, iss. 2. P. H7–H10. DOI: <http://doi.org/10.1149/1.1432245>
60. Jun Yan, Zhuangjun Fan, Wei Sun, Guoqing Ning, Tong Wei, Qiang Zhang, Rufan Zhang, Linjie Zhi, Fei Wei. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 2632–2641. DOI: <http://doi.org/10.1002/adfm.201102839>
61. Feng Luan, Gongming Wang, Yichuan Ling, Xihong Lu, Hanyu Wang, Yexiang Tong, Xiao-Xia Liu, Yat Li. High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 7984–7990. DOI: <http://doi.org/10.1039/c3nr02710dwww.rsc.org/nanoscale>
62. Zhe Tang, Chun-hua Tang, Hao Gong. A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni(OH)₂/carbon nanotube electrodes // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 1272–1278. DOI: <http://doi.org/10.1002/adfm.201102796>
63. Hailiang Wang, Yongye Liang, Tissaphern Mirfakhrai, Zhuo Chen, Hernan Sanchez Casalongue, Hongjie Dai. Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials // *Nano Res.* 2011. Vol. 4, iss. 8. P. 729–736. DOI: <http://doi.org/10.1007/s12274-011-0129-6>
64. Wei Yu, Xinbing Jiang, Shujiang Ding, Ben Q. Li. Preparation and electrochemical characteristics of porous hollow spheres of NiO nanosheets as electrodes of supercapacitors // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 256. P. 440–448. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.110>
65. Li R., Lin Z., Ba X., Li Y., Ding R., Liu J. Integrated copper–nickel oxide mesoporous nanowire arrays for high energy density aqueous asymmetric supercapacitors // *Nanoscale Horiz.* 2016. Vol. 1, iss. 2. P. 150–155. DOI: <http://doi.org/10.1039/C5NH00100E>
66. Hsing-Chi Chien, Wei-Yun Cheng, Yong-Hui Wang, Shih-Yuan Lu. Ultrahigh specific capacitances for supercapacitors achieved by nickel cobaltite/carbon aerogel composites // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22, iss. 23. P. 5038–5043. DOI: <http://doi.org/10.1002/adfm.201201176>
67. Linrui Hou, Ruiqi Bao, Muhammad Rehan, Liuniu Tong, Gang Pang, Xiaogang Zhang, Changzhou Yuan. Uniform hollow mesoporous nickel cobalt sulfide microdumbbells: a competitive electrode with exceptional gravimetric/volumetric pseudocapacitance for high-energy-density hybrid supercapacitors // *Adv. Electron. Mater.* 2017. Vol. 3, iss. 2, 1600322. DOI: <http://doi.org/10.1002/aelm.201600322>
68. Hou L., Shi Y., Zhu S., Pang G., Rehan M., Zhang X., Yuan C. Hollow mesoporous hetero-Ni-Co₂S₄/Co₉S₈ submicro-spindles: unusual formation and appealing pseudocapacitance towards hybrid supercapacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 133–144. DOI: <http://doi.org/10.1039/C6TA05788H>
69. Ferreira C. S., Passos R. R., Pocrifka L. A. Synthesis and properties of ternary mixture of nickel/cobalt/tin oxides for supercapacitors // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 271. P. 104–107. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.164>
70. Wang X., Li M., Chang Z., Wang Y., Chen B., Zhang L., Wu Y. Orientated Co₃O₄ nanocrystals on MWCNTs as superior battery-type positive electrode material for a hybrid capacitor // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. P. A1966–A1971. DOI: <http://doi.org/10.1149/2.0041511jes>
71. Tang C., Tang Z., Gong H. Hierarchically Porous Ni-Co Oxide for High Reversibility Asymmetric Full-Cell Supercapacitors // *J. Electrochem. Soc.* 2012.

Vol. 159. P. A651–A656. DOI: <http://doi.org/10.1149/2.074205jes>

72. Yu X. Z., Lu B. G., Xu Z. Super long-life supercapacitors based on the construction of nanohoneycomb-like strongly coupled CoMoO₄-3D graphene hybrid electrodes // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26, iss. 7. P. 1044–1051. DOI: <http://doi.org/10.1002/adma.201304148>

73. Zeng Y., Han Y., Zhao Y., Zeng Y., Yu M., Liu Y., Tang H., Tong Y., Lu X. Advanced Ti-doped Fe₂O₃@PEDOT core/shell anode for high-energy asymmetric supercapacitors // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5. 1402176. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201402176>

74. Lu X. F., Chen X. Y., Zhou W., Tong Y. X., Li G. R. α -Fe₂O₃@PANI Core-shell nanowire arrays as negative electrodes for asymmetric supercapacitors ACS // *Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 14843–14850. DOI: <http://doi.org/10.1021/acsami.5b03126>

75. Lin T. W., Dai C. S., Hung K. C. High energy density asymmetric supercapacitor based on NiOOH/Ni₃S₂/3D graphene and Fe₃O₄/graphene composite electrodes // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. 7274. DOI: <http://doi.org/10.1038/srep07274>

76. Wang Y., Shen C., Niu L., Li R., Guo H., Shi Y., Li C., Liu X., Gong Y. Hydrothermal synthesis of CuCo₂O₄/CuO nanowire arrays and RGO/Fe₂O₃ composites for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 9977–9985. DOI: <http://doi.org/10.1039/C6TA02950G>

77. Yang S., Song X., Zhang P., Sun J., Gao L. Self-assembled α -Fe₂O₃ mesocrystals/graphene nanohybrid for enhanced electrochemical capacitors // *Small.* 2014. Vol. 10. P. 2270–2279.

78. Wang D., Li Y., Wang Q., Wang T. Nanostructured Fe₂O₃-graphene composite as a novel electrode material for supercapacitors // *J. Solid State Electrochem.* 2012. Vol. 16. P. 2095–2102. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1620-4>

79. Li R. Z., Wang Y. M., Zhou C., Wang C., Ba X., Li Y. Y., Huang X. T., Liu J. P. Carbon-stabilized high-capacity ferroferric oxide nanorod array for flexible solid-state alkaline battery-supercapacitor hybrid device with high environmental suitability // *Adv. Funct. Mater.* 2015. Vol. 25. P. 5384–5394. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201502265>

80. Gujar T. P., Shinde V. R., Lokhande C. D., Han S.-H. Electrosynthesis of Bi₂O₃ thin films and their use in electrochemical supercapacitors // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 161. P. 1479–1485. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036>

81. Li L., Zhang X., Zhang Z., Zhang M., Cong L., Pan Y., Lin S. A bismuth oxide nanosheet-coated electrospun carbon nanofiber film: a free-standing negative electrode for flexible asymmetric supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 16635–16644. DOI: <http://doi.org/10.1039/C6TA06755G>

82. Su H., Cao S., Xia N., Huang X., Yan J., Liang Q., Yuan D. Controllable growth of Bi₂O₃ with rod-like structures via the surfactants and its electrochemical properties // *J. Appl. Electrochem.* 2014. Vol. 44. P. 735–740. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0681-3>

83. Senthilkumar S. T., Selvan R. K., Ulaganathan M., Melo J. S. Fabrication of Bi₂O₃||AC asymmetric supercapacitor with redox additive aqueous electrolyte and its improved electrochemical performances // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 115. P. 518–524. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.199>

84. Zuo W., Zhu W., Zhao D., Sun Y., Li Y., Liu J., Lou X. W. Bismuth oxide: a versatile high-capacity electrode material for rechargeable aqueous metal-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9. P. 2881–2891. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6EE01871H>

85. Qu D., Wang L., Zheng D., Xiao L., Deng B., Qu D. An asymmetric supercapacitor with highly dispersed nano-Bi₂O₃ and active carbon electrodes // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 269. P. 129–135. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.084>

REFERENCES

1. Brousse T., Belanger D., Long J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive?. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, pp. A5185–A5189. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>

2. K€otz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, pp. 2483–2498. DOI: [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. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1559067>

4. Guillemet P., Dugas R., Scudeller Y., Brousse T. Electro-thermal analysis of a hybrid activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical capacitor. *207th Meeting of the ElectroChemical Society*. Quebec City, Canada, May, 15–20, 2005.

5. Dasoyan M. A., Aguf I. A. *Sovremennaya teoriya svintsovogo akkumulyatora* [Modern Lead Battery Theory]. Leningrad, Energiya Publ., 1975. 312 p. (in Russian).

6. Pell W. G., Conway B. E. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery type electrodes. *J. Power Sources*, 2004, vol. 136, pp. 334–345. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.021>

7. Varakin I. N., Klementov A. D., Litvinenko S. V., Starodubtsev N. F., Stepanov A. B. New ultracapacitors developed by JSC ESMA for various applications. *Proceedings of the 8th international seminar on double-layering of the ElectroChemical Society*. Quebec City, Canada, May, 15–20, 2005.

8. Dasoyan M. A., Aguf I. A. *Sovremennaya teoriya svintsovogo akkumulyatora* [Modern Lead Battery Theory]. Leningrad, Energiya Publ., 1975. 312 p. (in Russian).

yer capacitors and similar devices. Deerfield Beach, FL, Florida Educational Seminars Inc., December 1998.

8. Toupin M., Brelanger D., Hill I. R., Quinn D. Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors. *J. Power Sources*, 2005, vol. 140, pp. 203–210. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.014>

9. Vol'fkovich Yu. M., Shmatko P. A. High Energy Supercapacitors. *Proceeding of the, 8th international seminar on double layer capacitors and similar energy storage devices*. Deerfield Beach, FL, 1998, special issue.

10. Vol'fkovich Y. M., Serdyuk T. M. Electrochemical capacitors. *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, pp. 935–958.

11. Moseley P. T., Nelson R. F., Hollenkamp A. F. The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology. *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, pp. 3–10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.031>

12. Cericola D., Kötz R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 72, pp. 1–17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.151>

13. Chen H., Cong T. N., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Prog. Nat. Sci.*, 2009, vol. 19, pp. 291–312. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>

14. Kazaryan S. A., Razumov S. N., Litvinenko S. V., Kharisov G. G., Kogan V. I. Mathematical model of heterogeneous electrochemical capacitors and calculation of their parameters. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, pp. A1655–A1671. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2212057>

15. Ni J., Wang H., Qu Y., Gao L. PbO₂ electrodeposited on graphite for hybrid supercapacitor applications. *Phys. Scr.*, 2013, vol. 87, no. 4. 045802. DOI: <https://doi.org/10.1088/0031-8949/87/04/045802>

16. Yu N., Gao L., Zhao S., Wang Z. Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 3835–3841. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.086>

17. Perret P., Brousse T., Brelanger D., Guay D. Electrochemical template synthesis of ordered lead dioxide nanowires. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, pp. A645–A651. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3139024>

18. Pletcher D., Wills R. A novel flow battery: a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part II. Flow cell studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, vol. 6, pp. 1779–1785. DOI: <https://doi.org/10.1039/B401116C>

19. Hazza A., Pletcher D., Wills R. A novel flow battery–A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): IV. The influence of additives. *J. Power Sources*, 2005, vol. 149, pp. 103–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.049>

20. Li X., Pletcher D., Walsh F. C. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VII. Further studies of the

lead dioxide positive electrode. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 4688–4695. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.075>

21. Pletcher D., Wills R. A novel flow battery–A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): III. The influence of conditions on battery performance. *J. Power Sources*, 2005, vol. 149, pp. 96–102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.048>

22. Pletcher D., Zhou H., Kear G., Low C. T. J., Walsh F. C., Wills R. G. A. A novel flow battery–A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): V. Studies of the lead negative electrode. *J. Power Sources*, 2008, vol. 180, pp. 621–629. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.024>

23. Pletcher D., Zhou H., Kear G., Low C. T. J., Walsh F. C., Wills R. G. A. A novel flow battery–A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II): Part VI. Studies of the lead dioxide positive electrode. *J. Power Sources*, 2008, vol. 180, pp. 630–634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.025>

24. Perret P., Khani Z., Brousse T., Bélanger D., Guay D. Carbon/PbO₂ asymmetric electrochemical capacitor based on methanesulfonic acid electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 8122–8128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.125>

25. Kopczyński K., Kolanowski Ł., Baraniak M., Lota K., Sierczyńska A., Lota G. Highly amorphous PbO₂ as an electrode in hybrid electrochemical capacitors. *Current Applied Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 66–71. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.10.021>

26. Wenli Zhang, Haibo Lin, Haishen Kong, Haiyan Lu, Zhe Yang, Tingting Liu. High energy density PbO₂/activated carbon asymmetric electrochemical capacitor based on lead dioxide electrode with three-dimensional porous titanium substrate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, iss. 30, pp. 17153–17161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.039>

27. Grgur B. N., Žerđanjanin A., Gvozdenović M. M., Maksimović M. D., Trišović T. Lj., Jugović B. Z. Electrochemical characteristics of rechargeable polyaniline/lead dioxide cell. *J. Power Sources*, 2012, vol. 217, pp. 193–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.025>

28. Petersson I., Ahlberg E. Oxidation of electrodeposited lead–tin alloys in 5 M H₂SO₄. *J. Power Sources*, 2000, vol. 91, pp. 143–149. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00459-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00459-6)

29. Lam L. T., Louey R. Development of ultrabattery for hybrid-electric vehicle applications. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, pp. 1140–1148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.022>

30. Lam L. T., Louey R., Haigh N. P., Lim O. V., Vella D. G., Phyland C. G., Vu L. H., Furukawa J., Takada T., Monma D., Kano T. VRLA ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, pp. 16–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.047>

31. Cooper A., Furakawa J., Lam L., Kellaway M. The UltraBattery—a new battery design for a new beginning in hybrid electric vehicle energy storage. *J. Power Sources*, 2009, vol. 188, pp. 642–649. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.119>
32. Furukawa J., Takada T., Monma D., Lam L. T. Further demonstration of the VRLA-type UltraBattery under medium-HEV duty and development of the flooded-type UltraBattery for micro-HEV applications. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 1241–1245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.080>
33. Wu Zhang, Yao Hui Qu, Li Jun Gao. Performance of PbO₂/activated carbon hybrid supercapacitor with carbon foam substrate. *Chinese Chemical Letters*, 2012, vol. 23, iss. 5, pp. 623–626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2012.03.013>
34. Conway B. E., Pell W. G. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *J. Solid State Electrochem.*, 2003, vol. 7, pp. 637–644. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-003-0395-7>
35. Yu N., Gao L. Electrodeposited PbO₂ thin film on Ti electrode for application in hybrid supercapacitor. *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, pp. 220–222.
36. Axion Power International Inc. Site. Available at: <http://www.axionpower.com/> <https://investorshub.advfn.com/Axion-Power-International-Inc-AXPWQ-3854/> <http://www.axionpower.com/profiles/investor/fullpage.asp?f=1&BzID=1933&to=cp&Nav=0&LangID=1&s=0&ID=10294> (accessed 27 November 2018).
37. Beliakov A. L., Brintsev A. M. Development and Application of Combined Capacitors: Double Electric Layer–Pseudocapacity. *Proceedings of the 7th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*. Florida Educational Seminars Inc., Deerfield Beach, FL, December 1997. Vol. 7.
38. Beliakov A. L. Technological aspects of reliability of electrochemical capacitors being used at heavy-duty operating conditions. *Proceedings of the 8th international seminar on double-layer capacitors and similar Devices*. Florida Educational Seminars Inc., Deerfield Beach, FL, December 1998.
39. Varakin I. N., Klementov A. D., Litvinenko S. V., Starodubtsev N. F., Stepanov A. B. New ultracapacitors developed by jsc esma for various applications. *Proceedings of the 8th international seminar on double-layer capacitors and similar devices*. Florida Educational Seminars Inc., Deerfield Beach, FL, December 1998.
40. Stepanov A. B., Varakin I. N., Menukhov V. V. Double layer capacitor. US Patent 5986876, 1999.
41. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the echnology. *J. Power Sources*, 2000, vol. 91, pp. 37–50. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7) (in Russian).
42. Vol'fkovich Y. M., Serdyuk T. M. Electrochemical capacitors. *Electrochemical Energetics*, 2001, vol. 1, no. 4, pp. 14–28 (in Russian).
43. Belyakov A. I. Electrochemical supercapacitors: their state-of-the-art and design problems. *Electrochemical Energetics*, 2006, vol. 6, no. 3, pp. 146–149 (in Russian).
44. Inoue H., Namba Y., Higuchi E. Preparation and haracterization of Ni-based positive electrodes for use in aqueous electrochemical capacitors. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 6239–6244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.018>
45. Zhao Y., Lai Q. Y., Hao Y. J., Ji X. Y. Study of electrochemical performance for AC/(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)₂. *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 471, pp. 466–469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.131>
46. Wang H., Gao Q., Hu J. Asymmetric capacitor based on superior porous Ni–Zn–Co oxide/hydroxide and carbon electrodes. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 3017–3024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.059>
47. Liang Y.-Y., Li H.-L., Zhang X.-G. A novel asymmetric capacitor based on Co(OH)₂/USY composite and activated carbon electrodes. *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, vol. 473, pp. 317–322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.087>
48. Kong L.-B., Liu M., Lang J.-W., Luo Y.-C., Kang L. Asymmetric supercapacitor based on loose-packed cobalt hydroxide nanoflake materials and activated carbon. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, iss. 12, pp. A1000–A1004. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3236500>
49. Gujar T. P., Shinde V. R., Lokhande C. D., Han S.-H. Electrosynthesis of Bi₂O₃ thin films and their use in electrochemical supercapacitors. *J. Power Sources*, 2006, vol. 161, pp. 1479–1485. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036>
50. Kolathodi M. S., Palei M., Natarajan T. S. Electrospun NiO nanofibers as cathode materials for high performance asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 7513–7522. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA07075E>
51. Ren X., Guo C., Xu L., Li T., Hou L., Wei Y. Facile synthesis of hierarchical mesoporous honeycomb-like NiO for aqueous asymmetric supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 19930–19940. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04094>
52. Yan J., Fan Z., Sun W., Ning G., Wei T., Zhang Q., Zhang R., Zhi L., Wei F. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, pp. 2632–2641. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102839>
53. Ji J., Zhang L. L., Ji H., Li Y., Zhao X., Bai X., Fan X., Zhang F., Ruoff R. S. Nanoporous Ni(OH)₂ thin film on 3d ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, pp. 6237–6243. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn4021955>
54. Peng S., Li L., Wu H. B., Madhavi S., Lou X. W. D. Controlled growth of NiMoO₄ nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as

advanced electrodes for asymmetric supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, iss. 2, pp. 1401172. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201401172>

55. Cai F., Kang Y., Chen H., Chen M., Li Q. Hierarchical CNT@NiCo₂O₄ core-shell hybrid nanostructure for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 11509–11515. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA01235F>

56. Dai C. S., Chien P. Y., Lin J. Y., Chou S. W., Wu W. K., Li P. H., Wu K. Y., Lin T. W. Hierarchically structured Ni₃S₂/carbon nanotube composites as high performance cathode materials for asymmetric supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, pp. 12168–12174. DOI: <https://doi.org/10.1021/am404196s>

57. Wang D.-W., Li F., Cheng H.-M. Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor. *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, pp. 1563–1568. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.032>

58. Kazarinov I. A., Volynskii V. V., Klyuev V. V., Novoselov M. A. From alkaline accumulators to supercapacitors. Nickel oxide electrode: Theory of processes and modern technologies of manufacture. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 173–224. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-4-173-224> (in Russian).

59. Park J. H., Park O. O., Shin K. H., Jin C. S., Kim J. H. An electrochemical capacitor based on a Ni(OH)₂/activated carbon composite electrode. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, vol. 5, iss. 2, pp. H7–H10. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1432245>

60. Jun Yan, Zhuangjun Fan, Wei Sun, Guoqing Ning, Tong Wei, Qiang Zhang, Rufan Zhang, Linjie Zhi, Fei Wei. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, pp. 2632–2641 DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102839>

61. Feng Luan, Gongming Wang, Yichuan Ling, Xihong Lu, Hanyu Wang, Yexiang Tong, Xiao-Xia Liu, Yat Li. High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 7984–7990. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3nr02710d> www.rsc.org/nanoscale

62. Zhe Tang, Chun-hua Tang, Hao Gong. A High Energy Density Asymmetric Supercapacitor from Nano-architected Ni(OH)₂/Carbon Nanotube Electrodes. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, pp. 1272–1278. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102796>

63. Hailiang Wang, Yongye Liang, Tissaphern Mirfakhrai, Zhuo Chen, Hernan Sanchez Casalongue, Hongjie Dai. Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials. *Nano Res.*, 2011, vol. 4, iss. 8, pp. 729–736. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0129-6>

64. Wei Yu, Xinbing Jiang, Shujiang Ding, Ben Q. Li. Preparation and electrochemical characteristics of porous hollow spheres of NiO nanosheets as electrodes of supercapacitors. *J. Power Sources*, 2014, vol. 256, pp. 440–448. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.110>

65. Li R., Lin Z., Ba X., Li Y., Ding R., Liu J. Integrated copper–nickel oxide mesoporous nanowire arrays for high energy density aqueous asymmetric supercapacitors. *Nanoscale Horiz.*, 2016, vol. 1, iss. 2, pp. 150–155. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NH00100E>

66. Hsing-Chi Chien, Wei-Yun Cheng, Yong-Hui Wang, Shih-Yuan Lu. Ultrahigh specific capacitances for supercapacitors achieved by nickel cobaltite/carbon aerogel composites. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, iss. 23, pp. 5038–5043. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201201176>

67. Linrui Hou, Ruiqi Bao, Muhammad Rehan, Liuniu Tong, Gang Pang, Xiaogang Zhang, Changzhou Yuan. Uniform hollow mesoporous nickel cobalt sulfide microdumbbells: a competitive electrode with exceptional gravimetric/volumetric pseudocapacitance for high-energy-density hybrid supercapacitors. *Adv. Electron. Mater.*, 2017, vol. 3, iss. 2, no. 1600322. DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600322>

68. Hou L., Shi Y., Zhu S., Pang G., Rehan M., Zhang X., Yuan C. Hollow mesoporous hetero-Ni-Co₂S₄/Co₉S₈ submicro-spindles: unusual formation and appealing pseudocapacitance towards hybrid supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, pp. 133–144. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA05788H>

69. Ferreira C. S., Passos R. R., Pocrifka L. A. Synthesis and properties of ternary mixture of nickel/cobalt/tin oxides for supercapacitors. *J. Power Sources*, 2014, vol. 271, pp. 104–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.164>

70. Wang X., Li M., Chang Z., Wang Y., Chen B., Zhang L., Wu Y. Orientated Co₃O₄ nanocrystals on mwcnts as superior battery-type positive electrode material for a hybrid capacitor. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, pp. A1966–A1971. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0041511jes>

71. Tang C., Tang Z., Gong H. Hierarchically porous Ni-Co oxide for high reversibility asymmetric full-cell supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. A651–A656. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.074205jes>

72. Yu X. Z., Lu B. G., Xu Z. Super long-life supercapacitors based on the construction of nanohoneycomb-like strongly coupled CoMoO₄–3D graphene hybrid electrodes. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, iss. 7, pp. 1044–1051. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201304148>

73. Zeng Y., Han Y., Zhao Y., Zeng Y., Yu M., Liu Y., Tang H., Tong Y., Lu X. Advanced Ti-doped Fe₂O₃@PEDOT core/shell anode for high-energy asymmetric supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, no. 1402176. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201402176>

74. Lu X. F., Chen X. Y., Zhou W., Tong Y. X., Li G. R. α -Fe₂O₃@PANI Core–Shell nanowire arrays as negative electrodes for asymmetric supercapacitors *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 14843–14850. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03126>
75. Lin T. W., Dai C. S., Hung K. C. High energy density asymmetric supercapacitor based on NiOOH/Ni₃S₂/3D-nd Fe₃O₄/graphene composite electrodes. *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, 7274. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep07274>
76. Wang Y., Shen C., Niu L., Li R., Guo H., Shi Y., Li C., Liu X., Gong Y. Hydrothermal synthesis of CuCo₂O₄/CuO nanowire arrays and RGO/Fe₂O₃ composites for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 9977–9985. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA02950G>
77. Yang S., Song X., Zhang P., Sun J., Gao L. Self-assembled α -Fe₂O₃ mesocrystals/graphene nanohybrid for enhanced electrochemical capacitors. *Small*, 2014, vol. 10, pp. 2270–2279.
78. Wang D., Li Y., Wang Q., Wang T. Nanostructured Fe₂O₃–graphene composite as a novel electrode material for supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, pp. 2095–2102. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1620-4>
79. Li R. Z., Wang Y. M., Zhou C., Wang C., Ba X., Li Y. Y., Huang X. T., Liu J. P. Carbon-Stabilized high-capacity ferroferric oxide nanorod array for flexible solid-state alkaline battery–supercapacitor hybrid device with high environmental suitability. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, vol. 25, pp. 5384–5394. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502265>
80. Gujar T. P., Shinde V. R., Lokhande C. D., Han S.-H. Electrosynthesis of Bi₂O₃ thin films and their use in electrochemical supercapacitors. *J. Power Sources*, 2006, vol. 161, pp. 1479–1485. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036>
81. Li L., Zhang X., Zhang Z., Zhang M., Cong L., Pan Y., Lin S. A bismuth oxide nanosheet-coated electrospun carbon nanofiber film: a free-standing negative electrode for flexible asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 16635–16644. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA06755G>
82. Su H., Cao S., Xia N., Huang X., Yan J., Liang Q., Yuan D. Controllable growth of Bi₂O₃ with rod-like structures via the surfactants and its electrochemical properties. *J. Appl. Electrochem.*, 2014, vol. 44, pp. 735–740. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0681-3>
83. Senthilkumar S. T., Selvan R. K., Ulaganathan M., Melo J. S. Fabrication of Bi₂O₃||AC asymmetric supercapacitor with redox additive aqueous electrolyte and its improved electrochemical performances. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 115, pp. 518–524. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.199>
84. Zuo W., Zhu W., Zhao D., Sun Y., Li Y., Liu J., Lou X. W. Bismuth oxide: a versatile high-capacity electrode material for rechargeable aqueous metal-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, pp. 2881–2891. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6EE01871H>
85. Qu D., Wang L., Zheng D., Xiao L., Deng B., Qu D. An asymmetric supercapacitor with highly dispersed nano-Bi₂O₃ and active carbon electrodes. *J. Power Sources*, 2014, vol. 269, pp. 129–135. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.084>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бурашникова Марина Михайловна – доктор химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Клюев Владимир Владимирович – кандидат химических наук, консультант, Фонд перспективных исследований. Служебный тел.: 8(495)418-00-25, e-mail: klyuyev@mail.ru

Храмкова Татьяна Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: tanaden1986@mail.ru

Гриценко Станислав Дмитриевич – магистрант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: stas-gricenکو@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Бурашникова М. М., Клюев В. В., Храмкова Т. С., Гриценко С. Д. Гибридные суперконденсаторы на основе водных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 1. С. 3–36. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-3-36>

For citation

Burashnikova M. M., Klyuev V. V., Khrankova T. S., Gritsenko S. D. Hybrid Supercapacitors in Aqueous Electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 3–36 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-3-36>

УДК 544.6.076.3

СТЕКЛОГЕРМОВЫВОД ЛИТИЙ-ФТОРУГЛЕРОДНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

С. А. Фатеев[✉], И. А. Пуцылов, С. Е. Смирнов

ФГБОУ ВО «НИУ МЭИ»
Россия, 111250, Москва, Красноказарменная, 14

[✉] E-mail: serfat@list.ru

Поступила в редакцию: 21.01.2019 / Принята: 5.02.2019 / Опубликовано онлайн: 25.03.2019

Исследовано влияние стеклогермовыводов литий-фторуглеродного элемента на стабильность и сохраняемость, а также поведение различных токовыводов изолятора. Показано, что самым стойким стеклом для литиевого вывода является бескремниевое стекло С62. Исследовано поведение токовывода фторуглеродного катода (титан, ниобий, молибден-рений) при хранении. Обнаружена высокая коррозия ниобиевого токовывода и корреляция между НРЦ элемента и интенсивностью коррозии ниобиевого токовывода.

Ключевые слова: литий-фторуглеродный элемент, стеклогермовывод, коррозия.

Glass Current Lead of Lithium-Fluorocarbon Power Source

Sergey A. Fateev[✉], <https://orcid.org/0000-0003-2553-9910>, serfat@list.ru
Ivan A. Putylov, <https://orcid.org/0000-0002-4905-9914>, putylov@yandex.ru
Sergey E. Smirnov, <https://orcid.org/0000-0002-5493-4197>, sesmirnov53@mail.ru

National Research University MPEI
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia

Received: 21.01.2019 / Accepted: 5.02.2019 / Published online: 25.03.2019

The influence of lithium-fluorocarbon glass leads on the stability and preservation, as well as the behavior of different current leads of insulator is studied. It is shown that the most resistant glass for lithium output is silicon-free glass C62. The behavior of the fluorocarbon cathode current lead (titanium, niobium, molybdenum-rhenium) during storage is investigated. Discovered high corrosion niobium current lead correlation between OCV element and the intensity of corrosion of niobium current lead.

Keywords: lithium-fluorocarbon cell, glass current lead, corrosion.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-37-47>

ВВЕДЕНИЕ

Разработанные в начале 1970-х годов основные литиевые химические источники тока (ХИТ) являются наиболее энергоёмкими системами для многих областей техники, медицины и военных нужд [1–3]. Литиевые первичные элементы имеют типичную удельную энергию на уровне 250 Вт·ч/кг против только 150 Вт·ч/кг для литий-ионных аккумуляторов [4,5].

Во многих странах разработки в области первичных литиевых источников то-

ка являются одним из динамично развивающихся направлений автономной энергетики. Более 160 зарубежных фирм в США, Японии, Южной Корее, Франции, Италии, Германии занимаются разработками и выпуском литиевых первичных источников тока. Параметры литиевых и традиционных электрохимических систем приведены в табл. 1 [2].

Среди всего многообразия литиевых электрохимических систем наибольшее практическое применение имеют немногие системы с твёрдым катодом – литий-диок-

Таблица 1 / Table 1

Параметры литиевых и традиционных электрохимических систем
Parameters of lithium and traditional electrochemical systems

Электрохимическая реакция	Теоретическое значение		Реализованные значения		Примечания
	НРЦ, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	$U_{\text{ном}}$, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	
Литиевые электрохимические системы					
$2\text{Li} + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{LiF}$	6.05	6 254	–	–	Не реализовано
$4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$	2.90	5 897	–	–	Не реализовано
$2\text{Li} + \text{S} \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S}$	2.52	2 941	–	–	Не реализовано
$2\text{Li} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{LiCl}$	3.96	2 515	–	–	Не реализовано
$n\text{Li} + (\text{CF}_x)_n \rightarrow n\text{LiF}_x + n\text{C}$	3.20	2 260	2.50	300.0	Сохранение > 20 лет, безопасен
$8\text{Li} + 3\text{SOCl}_2 \rightarrow 6\text{LiCl} + \text{Li}_2\text{SO}_3 + 2\text{S}$	3.61	1 877	3.60	364.0	Сохранение до 10 лет, взрывоопасен
$2\text{Li} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$	2.95	1 114	2.80	272.0	Сохранение до 10 лет, взрывоопасен, токсичен
$x\text{Li} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{MnO}_2$	2.90	985	3.00	200.0	Сохранение до 10 лет, безопасен
Традиционные электрохимические системы					
$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{MnOOH}$	1.50	105	1.25	105.0	–
$\text{Zn} + \text{HgO} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$	1.35	266	1.25	120.0	–
$\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{Ag}$	1.60	490	1.50	390.0	–

сид марганца (Li-MnO₂), литий-фторуглерод (Li-(CF_x)_n), и с жидким катодом – литий-тионилхлорид (Li-SOCl₂).

Однако источники тока на основе системы литий-диоксид марганца не всегда удовлетворяют потребителей из-за относительно низкой удельной электрической ёмкости (~270 А·ч/кг и ~700 Вт·ч/кг), пожароопасности. Кроме того, основное сырьё для этой системы – диоксид марганца – производится за рубежом.

Источники питания на основе системы литий-тионилхлорид, несмотря на высокие электрохимические параметры, отличается, в первую очередь, взрывоопасность, плохая работа при повышенных температурах, связанная с падением рабочего напряжения, низкая сохраняемость (до 5 лет) из-за высокой химической активности тионилхлорида.

Система литий-фторуглерод-неводный электролит занимает в этом ряду особое место. Её отличают стабильность по напряжению, наивысшие характеристики по удельной ёмкости и плотности энергии (861 А·ч/кг и 2000 Вт·ч/кг), высокая сохраняемость (до 20 лет), отсутствие газовой выделенности, малый саморазряд (0.5%/год), высокая безопасность, связанные с тепловой и химической стабильностью активного материала катода – фторуглерода.

Ведущими разработчиками литий-фторуглеродных ХИТ являются Япония и США, имеющие собственные технологические базы по выпуску катодного материала – фторированного углерода. Ими разработаны литий-фторуглеродные ХИТ различных конструкций:

- дисковые,
- цилиндрические,
- призматические.

Основными преимуществами литиевых электрохимических систем является самая высокая надежность, стабильность и сохраняемость. И хотя происходит постепенное вытеснение первичных литиевых источников тока литий-ионными аккумуляторами, остаются отрасли промышленности, где необходимы только первичные источники тока. Одной из таких областей является кардиология. Разработка элементов Li-CF явилась важным достижением в технологии имплантируемых устройств [6, 7]. Внутреннее сопротивление ячейки Li-CF_x значительно снижается на протяжении всего срока эксплуатации, что позволяет существенно повысить производительность и возможность выбора блока электроники с применением телеметрии с высокой скоростью. Разработанные источники тока обеспечивают работу электрокардиостимулятора (ЭКС) на протяжении не менее 10 лет после имплантации [8].

Исследование отказов в работе химических источников тока [9] показало, что причины выхода из строя ХИТ заключались скорее в выборе материалов, чем в способности электрохимической системы работать в заданных условиях. Одной из основных причин отказа в работе ХИТ с неводным электролитом и литиевым анодом является коррозия стекла в стекло-металлическом узле герметизации – стеклогермовыводе. Гермовывод состоит из внутреннего и внешнего проводника для внутреннего присоединения анода и катода и внешнего присоединения выводов элемента. Проводники электрически изолированы друг от друга стеклянным изолятором, который также выполняет роль герметического уплотнения элемента, необ-

ходимого для удержания летучих компонентов ХИТ.

Коррозия стеклянного изолятора на отрицательном токовыводе наблюдалась в целом ряде исследований [9–11]. Этот процесс приводит к преждевременному отказу по двум причинам:

- 1) образование на изоляторе проводящего покрытия из продуктов коррозии.
- 2) растрескивание изолятора вследствие уменьшения его толщины и наличия механических повреждений, приводящее к выделению летучих компонентов электролита элемента [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью выбора подходящего состава стекла для изолятора ХИТ системы литий-фторированный углерод проведены испытания изоляторов с различным составом стекла и различным центральным выводом. Конструкция изоляторов для источников тока ФУЛ-600 и ФУЛ-20, а также их изготовление осуществлялось на заводе «Миконд» (г. Ташкент). Варианты изготовления изоляторов ИСП (изолятор стеклянный проходной) для этих изделий представлены на рис. 1, 2. Для источников тока в электрокардиостимуляторах «НИИЭС НПЦ» (г. Москва) (рис. 3) на начальной стадии исследований были выбраны химически стойкие в органическом электролите отечественные стекла марок С72 и С76, дающие вакуумплотный спай с материалом корпуса изолятора и широко используемые в производстве различных источников тока [12, 13]. Приведем состав барий-силикатного стекла С72 и бескремниевого стекла С76:

Состав стекла С72, мас. %	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	MnO
	63.0	4.5	1.5	7.0	12.0	2.0	5.0	1.0	4.0
Состав стекла С76, мас. %	WO ₃	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Co ₂ O ₃	BaO	–	–	Li ₂ O	–
	51	40.9	2.4	1.1	1.6	–	–	3.0	–



Рис. 1. Изолятор элемента ИСП3-1 для источника тока ФУЛ-600

Fig. 1. Insulator ISP3-1 for FUL-600 for power sources



Рис. 2. Изолятор ИСП3-3 для источника тока ФУЛ-20

Fig. 2. Insulator ISP3-3 for FUL-20 for power sources

Указанные марки стёкол использовались при разработке источников тока ФУЛ-600 и ФУЛ-20 [14]. Анод и катод этих источников тока имеет свой отдельный вывод, изолированный от корпуса.

В первых вариантах изоляторов для анодного и катодного выводов источника ФУЛ-600 было использовано стекло С72. При этом корпус изолятора изготавливался из материала 38НКД, а центральный вывод – из той же стали для анода и из титана ВТ1-0 для фторуглеродного катода. В качестве основного ускоряющего фактора при испытаниях была выбрана повышенная температура.

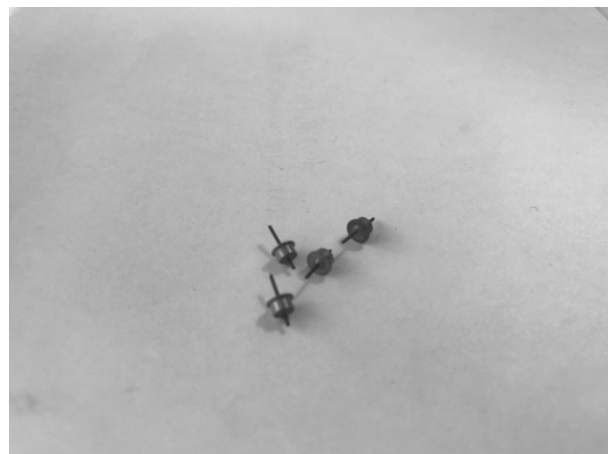


Рис. 3. Изоляторы ИСП-0.5 М источников тока для кардиостимуляторов

Fig. 3. Insulators ISP-0.5 of power sources for pacemakers

тура. В первом случае испытания проводились на разборных Li-CF_x элементах, в которых были использованы изоляторы с указанными стеклами. Такой метод позволял получить реальные характеристики ХИТ, однако эти испытания были длительными, и было трудно определить момент начала деградации стекла и проводить измерение сопротивления изоляции гермовыводов в процессе хранения. Для устранения этих недостатков в ходе исследований был разработан второй метод (ампульный), который предполагал испытания не всего Li-CF_x элемента, а фактически только герметизирующего стеклянного изолятора. Этот метод, кроме того, обеспечивал возможность визуального наблюдения за процессом деградации

стекла. В данном случае изолятор, к выводам которого контактной сваркой присоединялся литиевый анод на никелевой фольге или фторуглеродный катод на титане, помещался в герметичную стеклянную ампулу, заполненную электролитом – 1М LiBF₄ в γ -бутиролактоне (рис. 4). Во всех случаях испытания проводились при температуре +80°C в течение достаточно длительного времени. На заключительном этапе испытаний использовали бескремниевое стекло С62. Варианты состава стекла представлены в табл. 2.



Рис. 4. Конфигурация стеклянной ампулы для моделирования среды ХИТ

Fig. 4. A configuration of a glass ampoule for modeling of the power sources environment

Таблица 2 / Table 2

Химический состав стекла для изоляторов ХИТ
Chemical composition of glass for insulators of power sources

Номер состава стекла	Химический состав, мас. %			
	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	BaO
1	45	25	20	10
2	40	26	21	13
3	43	26	19	12

Поскольку в миниатюрных источниках тока для ЭКС используется один гермовывод (литиевый анод соединен с корпусом источника тока), предложено использовать стекло С62, а все испытания были направлены на выбор центрального вывода изолятора катода. Качественный анализ продуктов коррозии стекла проводился на кристалл-дифракционном спектрометре для рентгеновского микроанализа (приставка к сканирующему электронному микроскопу ISM-35, CF (JEOL Ltd., Япония)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В конструкции изолятора обычно используется сжатый спай [15]. Поскольку в литий-фторуглеродных источниках тока в качестве токосъема фторуглеродного катода принято использовать вентильные металлы (титан, алюминий), а для литиевого анода – металлы группы железа, то соответствующим должен быть и вывод изолятора [14]. Для создания надежных спаев металлов со стеклом необходимо обеспечить получение прочной адгезии стекла с металлом и уменьшить до безопасного минимума напряжения, возникающие в стекле при образовании спая его с металлом. Общепринятая гипотеза оксидной связи предполагает, что смачивание поверхности металла размягченным стеклом возможно в том случае, если поверхность металла покрыта слоем оксида. Поскольку структура оксидов металла и стекла, представляющего собой сплав оксидов некоторых металлов и кремнезема, близки, сцепление между ними весьма прочно. При соприкосновении размягченного стекла с окисленной поверхностью раскаленного металла происходит взаимное растворение оксидов, убывающее по мере удаления от общей границы металл-стекло [16].

Существуют также безоксидные спаи, создаваемые при впаивании тугоплавких металлов в кварцевое стекло. При продолжительном нагреве такого свежизготовленного спая можно добиться того, что вся оксидная пленка будет растворена в стекле,

это можно представить как спай чистого металла с рядом переходных стекол различного состава. Изучение механических свойств спаев с различными толщинами оксидной пленки выявило наличие весьма прочного сцепления у безоксидных спаев, которые, по крайней мере, не хуже, чем у оксидных спаев [15]. Таким образом, отсутствие оксидов на поверхности металлов не должно принципиально препятствовать получению их надежного и долговечного спаивания со стеклом.

В электровакуумной технике для создания спаев металл-стекло, работающих при сравнительно низких температурах, используются особые виды металлических материалов и стекол. Основным требованием к этим материалам является близкое значение их температурных коэффициентов линейного расширения (КТР), значения которых не должны отличаться более чем на $1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [16], что позволяет исключить растрескивание стекол и создать вакуумплотные спаи.

Интересно, что при испытании изоляторов со стеклом С72 на катодном (Ti) выводе никаких изменений не наблюдалось, а на анодном выводе сразу были замечены существенные изменения. Проведенные испытания показали, что деградация герметизирующего стекла проявляется через 2–3 дня, при этом наблюдается появление продукта коррозии черного цвета в виде кольца, плотно охватывающего токовывод, находящийся при потенциале анода. Постепенно кольцо коррозии расширяется, замыкаясь в конечном итоге с корпусом изолятора. Коррозия, как правило, распространяется не только по поверхности стекла, но и в глубь его, однако такое осевое продвижение идет медленнее радиального. Для определения содержания кремния в стеклянной матрице и поверхностной пленке на ней на спектрометре использовался режим сканирования электронного зонда по поверхности в направлении оси X, перпендикулярной оси вывода. Уменьшение сигнала Si-K_α при переходе от стеклянной матрицы к поверх-

ностной пленке свидетельствует об уменьшении содержания кремния в последней.

Погружение стекла после испытаний в воду сопровождалось обильным выделением водорода, а полученный раствор окислялся сильно щелочным (LiOH).

Механизм деградации стекла до настоящего времени не ясен. Однако уменьшение содержания кремния в поверхностном слое вызвано, вероятно, тем, что металлический литий реагирует со стеклом, замещая кремний в диоксиде кремния [9]. Образующиеся оксиды лития, в свою очередь, реагируют со стеклом, образуя Li₂SiO₄. Те же авторы рекомендуют для повышения стойкости стеклянного изолятора использовать стекло с минимальным количеством SiO₂. С этой целью были проведены испытания бескремниевого стекла С76. Однако указанное стекло не отличается по своей стойкости при потенциале лития от стекла С72. После нескольких суток хранения коррозия стекла начинается в точке соединения анодного вывода со стеклом. Это позволяет предположить, что, несмотря на низкую начальную проводимость стекла, она является достаточной для переноса электронов в месте контакта стекло-металл. В месте этого контакта ионы лития проникают в стекло с образованием характерной спайки. Скорость увеличения толщины этой спайки постепенно возрастает.

Поскольку структура стекла в определенной степени беспорядочна, то многие оксиды в присутствии лития являются термодинамически нестабильными. Происходящие процессы при этом можно рассматривать как разряд локальных микроэлементов с литием в качестве анода и оксидом в составе стекла в качестве катода. Как показали экспериментальные исследования, разрушение стекла наблюдалось даже при отсутствии оксида кремния. Тем не менее, полученные результаты позволили выделить ряд свойств, которыми должно обладать стекло, используемое в гермовыводе ХИТ. К ним, в частности, можно отнести следующее: стекло должно содержать мини-

мальное количество оксидов, термодинамически нестабильных по отношению к литию; стекло, по возможности, не должно содержать оксиды кремния. Исходя из этого было выбрано новое бескремниевое стекло С62 для изготовления изоляторов литиевых ХИТ [17].

Физико-химические характеристики стекла представлены в табл. 3.

Положительным свойством данного стекла является хорошая воспроизводимость его характеристик, возможность изготовления из него вакуумплотного спая с металлами, применяемыми в ХИТ, и высокая коррозионная стойкость. Испытания изоляторов из указанного стекла проводили вышеописанными методами. Изменение свойств стекла характеризовалось сопротивлением изоляции и коррозией стекла (потерей массы изолятора) (табл. 4).

Как видно из табл. 4, после 6 месяцев хранения при +80°C контролируемые параметры изоляторов практически не изменились. Таким образом, применение стекла С62 для изоляторов литиевого вывода ХИТ позволило резко улучшить характеристики Li-CF_x элементов, увеличить срок хранения и надежность. В настоящее время в источниках тока Li-CF_x, выпускаемых в АО «НПК «Альтэн»», изоляторы ИСПЗ-2 со стеклом С62 используются для отрицательного вывода, а для положительного вывода – ИСПЗ-1 со стеклом С76 [18]. Сохраняемость этих источников превышает 20 лет с ежегодной потерей емкости 0.5%.

Разработанное стекло С62 нашло широкое применение и в медицинской технике при изготовлении источников тока различного назначения: для кардиостимуляторов, гастрокапсул [7, 19, 20]. В этих миниатюр-

Таблица 3 / Table 3

Физико-химические характеристики стекла С62 для изоляторов ХИТ
Physical and chemical characteristics of С62 glass for insulators of power sources

Номер состава стекла	Удельное объемное электрическое сопротивление при 100°C, Ом · см	Температурный коэффициент линейного расширения ×10 ⁻⁷ °C ⁻¹ для интервала 20–200°C	Химическая стойкость (потеря массы по отношению к воде, %)	Плотность, г/см ³
1	> 10 ¹²	62.18	1.30	2.64
2	> 10 ¹²	64.14	1.23	2.69
3	> 10 ¹²	60.60	1.28	2.65

Таблица 4 / Table 4

Характеристики стеклянных изоляторов ИСП после 6 месяцев хранения при 80°C в Li-CF_x элементах [14]
Characteristics of glass insulators after 6 months of storage at 80°C in Li-CF_x cells [14]

№ п/п	Состав компонентов, мас. %				Технические характеристики	
	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	BaO	Сопротивление изоляции, Ом	Коррозия стекла, %
1	40	26	21	13	10 ¹⁰	0.5–1.2
2	45	25	20	10	10 ¹⁰	0.6–1.0
3	50	23	19	8	10 ¹⁰	0.5–1.1
4	Аналогичная композиция до начала хранения				10 ¹¹	0
5	Стекло С72				1800	12–17

ных источниках тока корпус источника тока соединен с литием и несет отрицательный заряд. А центральный вывод изолятора несет положительный потенциал от фторуглеродного катода на титановом или алюминиевом токосъеме. Фланец изолятора выполнен из железо-никелевого сплава 38НКД и вваривается в корпус. При изучении путей создания технологии получения спая титана со стеклом учитывалось, что при температуре 600–650°C на поверхности титана происходит адсорбция газов (кислород, водород, азот и др.) с образованием достаточно прочной пленки оксидов, нитридов и карбидов, что препятствует получению качественных спаев этого металла. Решением рассматриваемых проблем является использование безоксидного спая.

Еще одной важной проблемой является предотвращение появления газовых пузырей в стекле вблизи поверхности спая и во всем объеме стекла. Они ослабляют механическую прочность соединения, могут привести к вакуумной неплотности и стать причиной разрушения спая вследствие ионизации газа в пузырьках под действием электрических потенциалов, приложенных к металлическим деталям спая.

В техническом стекле может быть растворено до десяти объемов различных газов от объема стекла. Использование вакуума в качестве защиты титана от окисления в процессе получения спая со стеклом приводит к кипению стекла. Снизить газовыделение в стекле до приемлемого уровня можно, если проводить спай в защитной инертной среде при давлении, близком к атмосферному. Получить надежный спай титана в таком изоляторе оказалось проблематично, поэтому для центрального вывода используется молибден-рениевая проволока МР-47 ВП диаметром 0.5 мм. Выбор этого материала обусловлен его коррозионной устойчивостью в электролите ХИТ и надежным вакуумплотным спаем со стеклом С62. Однако к выводу из МР-47 ВП невозможно напрямую паять соединительные провода. Для обеспечения возможно-

сти пайки проводов к источнику тока к его выводу методом лазерной сварки привариваются лепестки из никеля. Сварка МР-47 и никеля представляет трудности и требует высокой квалификации сварщика. Аналогичная проблема и путь ее решения описываются в патентах [21, 22]. Рассмотрен изолятор источника тока имплантируемого устройства, имеющего фланец из кобальта и токовывод из молибдена, соединенные стеклоспаем. Приведены результаты испытания на коррозионную устойчивость изолятора с токовыводом из ниобия при анодной поляризации в электролите. Показано, что коррозионная устойчивость токовывода из ниобия при 37°C примерно в 20 раз выше, чем у токовывода из молибдена. Для проверки этого предположения на фирме «Элестим-Кардио» была изготовлена партия изоляторов с токовыводом из ниобиевой проволоки НБПрК диаметром 0.5 мм и проведены испытания источников тока. Собранные источники тока с ниобиевым изолятором закладывались на высокотемпературное хранение при 70°C, а контрольные элементы хранились при температуре 37°C как без нагрузки, так и с нагрузкой 30 мкА. Уже после 5 дней пассивного хранения имеет место увеличение внутреннего сопротивления источника тока до сотен Ом и снижение тока короткого замыкания. А через 15 дней хранения внутреннее сопротивление достигает кОм-ных значений, а ток короткого замыкания не превышает 1–2 мА (против 200 мА начальных). При дефектации таких источников тока в них полностью отсутствует ниобиевый вывод изолятора внутри элемента, а на литии вокруг этого места присутствует черный осадок. При этом титановый токовод катода остается как бы свободно висящим в электролите. На рис. 5 представлен вид изолятора с ниобиевые гермовыводом после 15 дней хранения источников тока при температуре 70°C [23], а на рис. 6 – вид ниобиевого вывода изолятора после 5 лет хранения элемента при комнатной температуре.

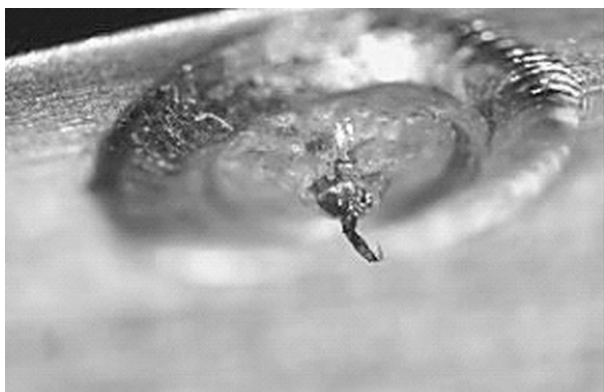


Рис. 5. Вид ниобиевого вывода изолятора после 5 лет хранения элемента при комнатной температуре

Fig. 5. A look of niobicurrent lead of the insulator after 5 years of storage of an element at the room temperature

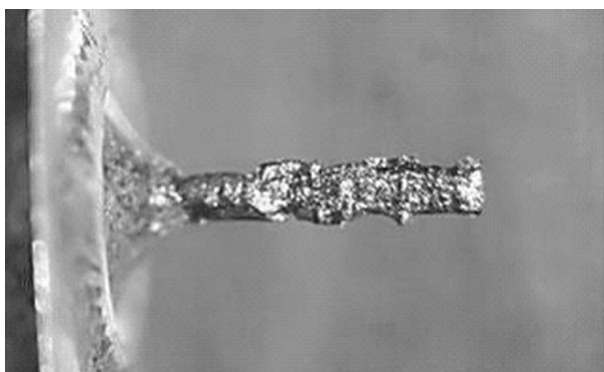


Рис. 6. Вид изоляторов с ниобиевым выводом после 15 дней хранения при 70°C

Fig. 6. A view of isolation centers with a niobic conclusion after 15 days of storage at 70°C

Такое заметное разрушение гермовывода наблюдается в источнике с напряжением разомкнутой цепи более 3 В. Предполагается, что в условиях разомкнутой цепи (при хранении элементов с ниобиевым токовыводом), т. е. при потенциале около 3.3–3.5 В, работает короткозамкнутая пара, в которой ниобий является анодом, а фторуглерод – катодом. При работе элемента, когда потенциал элемента близок к значению 2.9 В, скорость коррозии будет на 1–2 по-

рядка меньше. В патенте [21] приводятся данные о маловероятной скорости коррозии ниобиевого токовывода. Элементы с Mo-Re токовыводом показали значительно лучшую сохраняемость токовывода как при обычном, так и при высокотемпературном хранении (рис. 7).

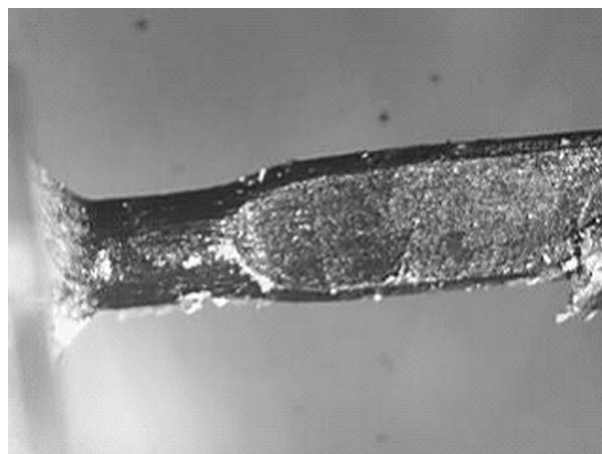


Рис. 7. Вид молибден-рениевого токовывода изолятора элемента после 2 месяцев хранения при 70°C

Fig. 7. A look of molybdenum-rhenium current lead of the insulator of an element after 2 months of storage at 70°C

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные испытания различных стекол для изоляторов положительного и отрицательного выводов литий-фторуглеродного источника тока показали, что коррозия герметизирующего стекла происходит в месте контакта стекла с выводом потенциала анода. Таким образом, на сегодняшний момент единственным подходящим материалом для изготовления гермовыводов литиевых источников тока является стекло С62. Обнаружена корреляция между НРЦ элементов и интенсивностью коррозии ниобиевого вывода положительного полюса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 13.2052.2017/ПЧ).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed according the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (No. 13.2052.2017/ПЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кедринский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И.* Литиевые источники тока. М. : Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
2. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина М. : Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
3. *Нижниковский Е. А.* Современные электрохимические источники тока. М. : Радиотехника, 2015. 296 с.
4. *Кедринский И. А., Яковлев В. Г.* Li-ионные аккумуляторы. Красноярск : ИПК Платина, 2002. 268 с.
5. *Скундин А. М., Ефимов О. Н., Ярмоленко О. В.* Современное состояние и перспективы развития литиевых аккумуляторов // *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 4. С. 378–398.
6. Источник тока для имплантируемых медицинских приборов : пат. Рос. Федерация, № 33000 ; заявл. 10.06.2003 ; опубл. 10.10.2003. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU33000U1_20031010 (дата обращения: 15.01.2019).
7. *Фатеев С. А.* Современные источники тока для кардиоэлектроники // *Электрохимическая энергетика*. 2011. Т. 11, № 4. С. 223–228.
8. *Шальдах М.* Электрокардиотерапия. СПб. : Северо-Запад, 1992. 256 с.
9. *Istephanous N. S., Fester K., Merrit D. R.* Glass seal corrosion in liquid lithium electrolyte batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1984. Vol. 131, № 8. P. 293.
10. *Bunker B. C., Douglas B. C., Quinn R. K.* Glass corrosion in ambient temperature lithium battery headers // *J. Mater Res.* 1987. Vol. 2, № 2. P. 182–194.
11. *Bunker B. C., Leedecke C. J., Levy S. C., Grafts C. C.* Glass-to-metal seal corrosion in lithium-sulfur dioxide cells // *Proc. 8th Power Sources Symposium* / ed. J. Thomson. New York : Academic, 1981. P. 53–61.
12. ОСТ 11 027.010–75. Стекло электровакуумное. Марки. СПб. : РНИИ «Электростандарт». 1975. 9 с.
13. ОСТ 16 0.800.356–80. Стекло для электротехнических источников света. Марки, технические требования и методы испытаний. Саранск : ВНИИ источников света имени А. Н. Лодыгина, 1980. 45 с.
14. *Фатеев С. А.* Сохраняемость литий-фторуглеродных источников тока // *Электрохимия*. 2000. Т. 36, № 7. С. 878–883.
15. *Любимов М. Л.* Спаи металла со стеклом. М. ; Л. : Энергия, 1967. 360 с.
16. *Казарновский Д. М., Яманов С. А.* Радиотехнические материалы. М. : Высш. шк., 1972. 125 с.
17. Электроизоляционная композиция : а. с. № 182926 Рос. Федерация ; заявл. 21.02.1986 ; опубл. 13.10.1992.
18. *Алашкин В. М., Батраков Ю. А., Кукушкин А. Н., Николенко П. И., Ромадин В. Ф., Туманов Б. И.* Опыт исследования, разработки и испытаний источников питания на основе литиевых ХИТ для ракетно-космической техники // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : материалы X междунар. конф.* / под ред. И. А. Казаринова. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2008. С. 3.
19. *Фатеев С. А., Пуцылов И. А., Смирнов С. Е., Фомин Д. В.* Литий-фторуглеродный источник тока для гастроскопии // *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т. 17, № 3. С. 135–142. DOI: <https://doi.org/10.18500/10.18500/1608-4039-2017-3-135-142>
20. *Фатеев С. А.* Тенденции развития источников тока для медицинских приборов // *Вестн. МЭИ*. 2018. № 2. С. 102–113.
21. Battery with weldable feedthrough : pat. 5306581 US, № 07/865381 ; filed 08.04.1992 ; publ. 26.04.1994. URL: <https://patents.justia.com/patent/5306581> (дата обращения: 15.01.2019).
22. Feedthrough pin insulator, assembly and method for electrochemical cell : pat. 5811206 US, № 08/962561 ; filed 31.10.1997 ; publ. 22.09.1998.
23. *Фатеев С. А., Тусеева Е. К., Скундин А. М.* Коррозия токовыводов и проблема диагностики фторуглеродно-литиевых элементов // *Электрохимическая энергетика*. 2010. Т. 10, № 4. С. 182–186.

REFERENCES

1. Kedrenskii I. A., Dmitrenko V. E., Grudyanov I. I. *Litievye istochniki toka* [Lithium power sources]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1992. 240 p. (in Russian).
2. *Himicheskie istochniki toka : spravochnik* / pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina [Chemical power sources. Ed. by N. V. Korovin, A. M. Skundin]. Moscow, MPEI Publ., 2003. 740 p. (in Russian).
3. Nizhnikovskii E. A. *Sovremennye elektrohimicheskie istochniki toka* [Modern electrochemical sources of electric current]. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2015. 296 p. (in Russian).
4. Kedrinskii I. A., Yakovlev V. G. Li-ionnye akkumulyatory [Li-ion batteries]. Krasnoyarsk, IPK Platina Publ., 2002. 268 p. (in Russian).
5. Skundin A. M., Efimov O. N., Yarmolenko O. V. Current state and development prospects of lithium accumulators. *Uspеhi himii* [Achievements of chemistry], 2002, vol. 71, no. 4, pp. 378–398 (in Russian).
6. Fateev S. A. *Istochnik toka dlya implantiruemykh meditsinskikh priborov* [Power source for

implanted medical devices]. Patent RF, no. 33000, 2003. Available at: https://yandex.ru/patents/doc/RU33000U1_20031010 (accessed 15 January 2019) (in Russian).

7. Fateev S. A. Modern power sources for cardioelectronics. *Electrochemical Energetics*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 223–228 (in Russian).

8. Shal'dah M. *Elektrokardioterapiya* [Electrocardiotherapy]. Saint Petersburg: Severo-Zapad Publ., 1992. 256 p. (in Russian).

9. Istephanous N. S., Fester K., Merrit D. R. Glass seal corrosion in liquid lithium electrolyte batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 8, pp. 293.

10. Bunker B. C., Douglas B. C., Quinn R. K. Glass corrosion in ambient temperature lithium battery headers. *J. Mater. Res.*, 1987, vol. 2, no. 2, pp. 182–194.

11. Bunker B. C., Leedecke C. J., Levy S. C., Grafts C. C. Glass-to-metal seal corrosion in lithium-sulfur dioxide cells. *Proc. 8th Power Sources Symposium*. Ed. by J. Thomson. New York, Academic, 1981, pp. 53–61.

12. OST 11 027.010-75. *Steklo elektrovakuumnoe. Marki* [Electron-tube glass. Brands]. Saint Petersburg, RNI "Elektrostandart", 1975. 9 p. (in Russian).

13. OST 16 0.800.356-80. *Steklo dlya elektrotehnicheskikh istochnikov sveta. Marki, tehnicheckie trebovaniya i metody ispytaniya* [Glass for electrotechnical light sources. Brands, technical requirements and test methods]. Saransk, VNIi istochnikov sveta imeni A. N. Lodygina, 1980. 45 p. (in Russian).

14. Fateev S. A. Storageability of lithium – fluorocarbon power sources. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 2000, vol. 36, no. 7, pp. 878–883 (in Russian).

15. Ljubimov M. L. *Spai metalla so steklom* [Glass-to-metal seal]. Moscow, Leningrad, Gos. Energeticheskoe izdatel'stvo, 1967. 360 p. (in Russian).

16. Kazarnovskii D. M., Yamanov S. A. *Radiotekhnicheskie materialy* [Radio engineering materials]. Moscow, Vysshaja shkola Publ., 1972. 125 p. (in Russian).

17. Fateev S. A., Ismatov K. Yu., Lutfullaev Sh. H., Rutchin I. G., Schuvalova K. M., Batrakov Y. A., Tumanov B. I. *Elektroizoljacionnaya kompoziciya* [Electrical insulation composition]. Avtorskoe svi-detel'stvo RF [Certificate of authorship RF], no. 182926, 1992 (in Russian).

18. Alashkin V. M., Batrakov Ju. A., Kukushkin A. N., Nikolenko P. I., Romadin V. F., Tumanov B. I. Experience of a research, development and tests of power supplies based on lithium the chemical sources of electric current for the missile and space equipment. *Fundamental'nye problem preobrazovanija energii v liti-evykh elektrohimicheskikh sistemah: Materialy X Mezhdunar. konf.* [Fundamental problems of energy conversion in lithium electrochemical systems: materials X International Conference]. Pod red. I. A. Kazarinova. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2008, pp. 3 (in Russian).

19. Fateev S. A., Pucylov I. A., Smirnov S. E., Fomin D. V. Lithium-fluorocarbon power source for gastroscopy. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 135–142 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/10.18500/1608-4039-2017-3-135-142>

20. Fateev S. A. Development trends of chemical sources of electric current for medical devices. *Vestnik MEI* [Bulletin of MPEI], 2018, no. 2, pp. 102–113 (in Russian).

21. Weiss D., Taylor W., Miller J., Lessar J., Kraska R. *Battery with weldable feedthrough*. Patent US, no. 5306581, 1994. Available at: <https://patents.justia.com/patent/5306581> (accessed 15 January 2019).

22. Sunderland W. C., Haas D. P. *Feedthrough pin insulator, assembly and method for electrochemical cell*. Patent US, no. 5811206, 1998. Available at: <http://www.freepatentsonline.com/5811206.html> (accessed 15 January 2019).

23. Fateev S. A., Tuseeva E. K., Skundin A. M. Corrosion of current taps and diagnostic problems of fluorocarbon and lithium elements. *Electrochemical Energetics*, 2010, vol. 10, no. 4, pp. 182–186 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Фатеев Сергей Анатольевич – доктор технических наук, академик РАЕН, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: serfat@list.ru

Пуцылов Иван Александрович – кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: putsylov@yandex.ru

Смирнов Сергей Евгеньевич – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: sesmirnov53@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Фатеев С. А., Пуцылов И. А., Смирнов С. Е. Стеклогермовывод литий-фторуглеродного источника тока // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 1. С. 37–47. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-37-47>

For citation

Fateev S. A., Putsylov I. A., Smirnov S. E. Glass Carent Lead of Lithium-Fluorocarbon Power Source. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 37–47 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-37-47>

УДК 541.136/.136.88:004.942

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Д. В. Колосницын[✉], Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
Россия, 450054, Уфа, просп. Октября, 69*

[✉] E-mail: DKolosnitsyn@gmail.com

Поступила в редакцию: 20.02.2019 / Принята: 5.03.2018 / Опубликовано онлайн: 25.03.2019

Для моделирования характеристик литий-серных аккумуляторов на основе экспериментальной оценки электрохимических свойств электродных материалов разработано программное обеспечение «Battery Designer», входящее в состав программного пакета «ElChemLab». Описаны возможности программного обеспечения. Проведено сравнение удельной энергии литий-серных аккумуляторов при различной поверхностной ёмкости положительного электрода и при различном количестве электролита. Показано, что для создания литий-серных аккумуляторов с более высокими удельными характеристиками по сравнению с литий-ионными аккумуляторами ёмкость положительного электрода литий-серных аккумуляторов должна быть в диапазоне 4.5–15 мА·ч/см², количество заложенного электролита – не более 3 мкл/мА·ч.

Ключевые слова: моделирование, удельная энергия, литий-серный аккумулятор, литиевый аккумулятор, литий-ионный аккумулятор.

**Modeling of Characteristics of Lithium-Sulfur Batteries Based on Experimental Evaluation
of Electrochemical Properties of Electrode Materials**

Dmitry V. Kolosnitsyn[✉], <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>, DKolosnitsyn@gmail.com

Elena V. Kuzmina, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>, kuzmina@anrb.ru

Elena V. Karaseva, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>, karaseva@anrb.ru

Vladimir S. Kolosnitsyn <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>, kolos@anrb.ru

*Ufa Institute of Chemistry Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
69 October Avenue, Ufa 450054, Russia*

Received: 20.02.2019 / Accepted: 5.03.2018 / Published online: 25.03.2019

To model the characteristics of lithium-sulfur batteries based on the experimental evaluation of the electrochemical properties of electrode materials, the software "Battery Designer" included in the software package "ElChemLab", was developed. The possibilities of software are described. The specific energy of lithium-sulfur batteries is compared for different surface capacitances of a positive electrode and for different amounts of electrolyte. It is shown that to develop lithium-sulfur batteries with higher specific characteristics in comparison with lithium-ion batteries, the capacity of the positive electrode of lithium-sulfur batteries should be in the range of 4.5–15 m·A·h/cm², the amount of loaded electrolyte – no more than 3 μl/mA·h.

Keywords: modeling, specific energy, lithium-sulfur battery, lithium battery, lithium-ion battery.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-48-59>

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические накопители энергии (электрохимические аккумуляторы) широко применяются в самых разнообразных

устройствах – сотовых телефонах, ноутбуках, фото- и телекамерах, электровелосипедах, электроскутерах, электромобилях. Номенклатура производимых аккумуляторов достаточно широка, и объемы их производ-

ства неуклонно возрастают. Развитие мобильной электроники, экологически чистых транспортных средств предъявляют к аккумуляторам все более высокие требования. Необходимы аккумуляторы с высокой удельной энергией, безопасностью для природы и человека, низкой стоимостью [1, 2].

Основной характеристикой аккумуляторов является удельная энергия, которая отражает количество запасенной энергии в расчете на единицу массы аккумулятора. В настоящее время наибольшей удельной энергией обладают литий-ионные аккумуляторы. Теоретическая удельная энергия литий-ионных электрохимических систем составляет 300–550 Вт·ч/кг, а удельная энергия коммерческих литий-ионных аккумуляторов – 150–260 Вт·ч/кг, что соответствует 40–50% теоретического значения. На сегодняшний день практическая удельная энергия коммерческих литий-ионных аккумуляторов достигла своего предела. Дальнейшее увеличение удельной энергии аккумуляторов возможно только при применении новых электрохимических систем, например, таких как: литий-сера (теоретическая удельная энергия 2600 Вт·ч/кг) [3] и литий-кислород (воздух) (5230 Вт·ч/кг) [4].

Большой интерес для разработки нового поколения энергоемких накопителей энергии представляет электрохимическая система литий-сера. Сера является одним из наиболее распространенных элементов в природе. Она находится в твердофазном состоянии при нормальных условиях, нетоксична и дешева. Ресурсы ее огромны. Значительная часть техногенной серы (миллионы тонн), являющейся побочным продуктом очистки природного газа и нефтепродуктов от серосодержащих соединений, в настоящее время не востребовано. Электрохимический эквивалент серы составляет 1.675 А·ч/кг, а электродный потенциал относительно водородного электрода сравнения +0.476 В [5]. Энергетические свойства серы позволяют создать на ее основе электродные материалы для электрохимических аккумуля-

торов с высокой удельной энергией – *литий-серных аккумуляторов*.

Уникальные энергетические характеристики электрохимической системы литий-сера стимулировали развитие исследований, направленных на создание литий-серных аккумуляторов [6]. Количество публикаций, посвященных различным аспектам проблемы создания литий-серных аккумуляторов, в последние годы экспоненциально возрастает (рис. 1).

Основное внимание в научной и патентной литературе уделяется разработке активных материалов на основе серы (сероуглеродных композитов) для положительных электродов литий-серных аккумуляторов и электролитов (рис. 2).

Актуальность этих направлений исследований обусловлена тем, что элементарная сера является диэлектриком и в твердом состоянии не обладает электрохимической активностью. Также в твердом состоянии не обладает электрохимической активностью и сульфид лития – конечный продукт электрохимического восстановления серы в литиевых системах. Однако элементарная сера и сульфид лития (в виде полисульфидов лития) растворимы во многих апротонных диполярных электролитах [7–9]. Кроме того, сера и полисульфиды лития способны сорбироваться на поверхности электрон-проводящих материалов и в сорбционном состоянии вступать в электрохимические реакции. Именно эти свойства серы и полисульфидов лития позволяют создать литий-серные аккумуляторы.

В качестве электрон-проводящих материалов в литий-серных аккумуляторах предложено использовать различные углеродные материалы – углеродные сажи, волокна, нанотрубки, наносферы, графены и др. [10]. Глубина и скорость электрохимических превращений серы и полисульфидов лития во многом определяются свойствами углеродных материалов – электропроводностью, величиной удельной поверхности, пористостью, сорбционной способно-

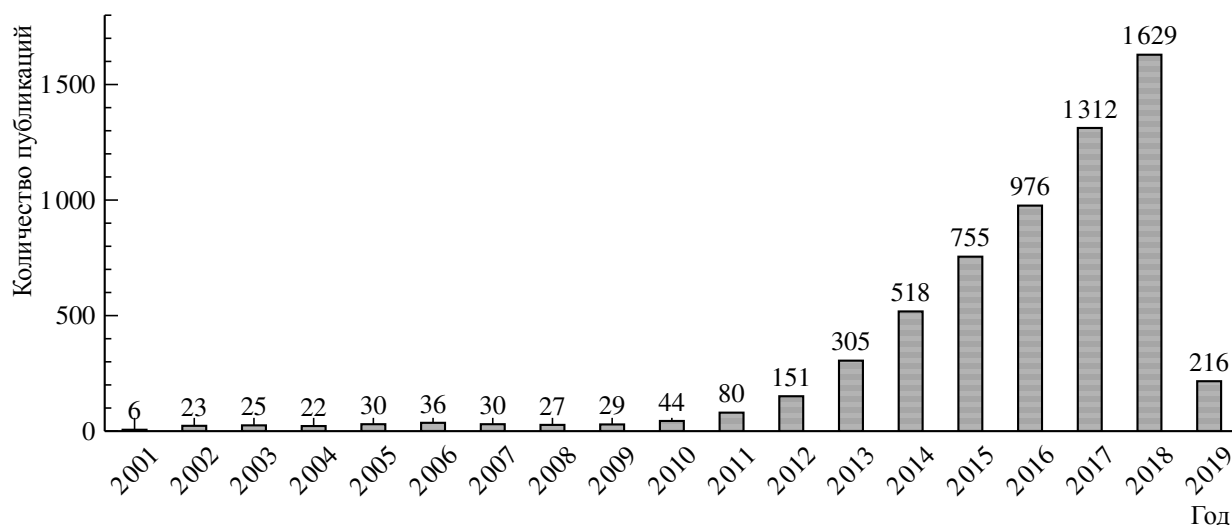


Рис. 1. Публикационная активность по литий-серным аккумуляторам. База данных Web of Knowledge (20.02.2019), ключевые слова: lithium sulfur battery

Fig. 1. Publication activity on lithium-sulfur batteries. Web of Knowledge database (20 February 2019). Keywords: lithium sulfur battery

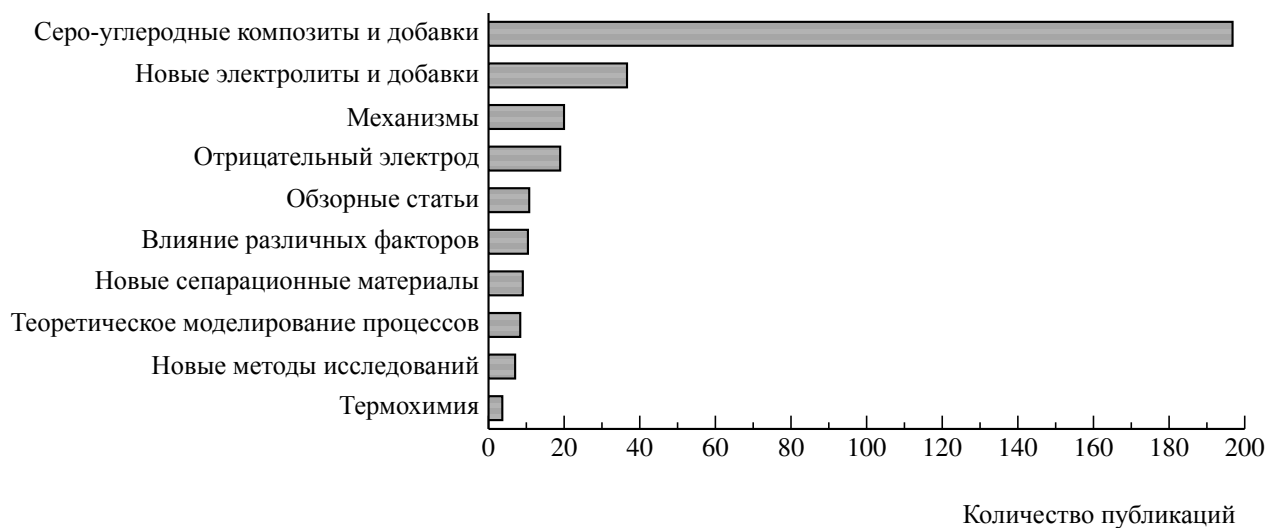


Рис. 2. Направления исследований в области литий-серных аккумуляторов, опубликованных в 2017 г. (21.12.2018). База данных Web of Knowledge, ключевые слова: lithium sulfur battery

Fig. 2. Studies in the area of lithium-sulfur batteries, published in 2017 (21 December 2018). Web of Knowledge database. Keywords: lithium sulfur battery

стью по отношению к сере и полисульфидам лития и др.

Для вовлечения серы в электрохимические реакции необходимо создание определенных условий, что достигается оптимизацией состава электролита и его количества, использованием вместо элементарной серы серо-углеродных композитов. Основной за-

дачей, которую ставят перед собой исследователи, является создание активных материалов и электролитов, обеспечивающих литий-серным аккумуляторам высокую удельную энергию.

Авторам многих работ удается достичь определенных успехов по созданию новых материалов, обеспечивающих высо-

кую степень конверсии серы при больших плотностях тока (режимы $0.2C-1C$, $1C = 1675 \text{ мА/г(S)}$), длительную циклируемость [11, 12], безопасность [13, 14].

При разработке аккумуляторов на основе новых электродных материалов, предлагаемых различными исследователями, важной проблемой является быстрая оценка их энергетических характеристик [15, 16]. Оценка ожидаемых энергетических характеристик аккумуляторов – достаточно сложная и трудоемкая задача, поскольку требуется учет свойств множества активных и конструкционных материалов, параметров электродов и электролитов, конструкционных особенностей аккумуляторных ячеек. Поэтому целями работы являлось:

- разработка простого и удобного в применении программного продукта для быстрой и точной оценки энергетических характеристик литий-серных аккумуляторов на основе свойств активных компонентов положительных и отрицательных электродов;
- оценка параметров, оказывающих наиболее сильное влияние на энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Для быстрой оценки энергетических характеристик литий-серных аккумуляторов на основе результатов лабораторных исследований различных материалов (электролитов, активных материалов положительного и отрицательного электродов) было разработано специальное программное обеспечение «Battery Designer» [17], входящее в состав программного пакета «ElChemLab».

Разработанное программное обеспечение позволяет рассчитать удельную массовую и объемную энергию электродных прототипов литий-серных аккумуляторов различной ёмкости на основе электрохимических характеристик активных материалов положительного и отрицательного электродов, состава электродов, состава и количе-

ства электролита. При расчетах используются свойства типовых конструкционных материалов, используемых в прототипах литий-серных аккумуляторов.

При расчетах в качестве исходных параметров задаются характеристики:

- электродного блока (длина и ширина электродов, количество электродных пар);
- положительного электрода (толщина токового коллектора, плотность материала токового коллектора, содержание компонентов (серы, углерода и связующего), теоретическая поверхностная ёмкость электрода, ожидаемая ёмкость положительного электрода исходя из результатов лабораторных исследований свойств активных электродных материалов, толщина электрода, пористость углеродного материала и электродного слоя);
- отрицательного электрода (толщина токового коллектора, плотность материала токового коллектора, толщина литиевой фольги);
- электролита (состав электролита, молекулярные массы растворителей, молекулярные массы солей, плотность электролита, количество заложенного электролита в расчёте на единицу поверхностной ёмкости или количества серы на единицу поверхности);
- сепаратора (толщина сепаратора, плотность материала сепаратора, пористость сепаратора);
- скорость снижения ёмкости в процессе циклирования.

На основе введенных параметров программное обеспечение рассчитывает характеристики:

- положительного электрода (масса серы, углерода и связующего, коэффициент использования серы, расчетная плотность электродного слоя, масса и удельная ёмкость активного материала, ожидаемая ёмкость электрода, объем пор электродного слоя и углерода, общий поровый объем ячейки);

- отрицательного электрода (масса активного материала (металлического лития), энергоёмкость, толщина активного слоя, масса электрода);
- электролита (масса и объем электролита в положительном электроде и сепараторе, общая масса электролита в ячейке, отношение электролит/сера);
- сепаратора (масса);
- электродного блока (толщина электродной сборки, масса электродной сборки, плотность электродной сборки);
- корпуса (масса);
- ячейки (масса, удельная объемная и массовая ёмкость, удельная объемная и массовая энергия, отношение объемной и массовой ёмкостей).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературных данных показал, что в большинстве работ при исследованиях свойств новых активных материалов положительного электрода поверхностная ёмкость электродов экспериментальных литий-серных ячеек лежит в диапазоне 1–5 мА·ч/см² или от 0.8 до 3 мг (S)/см² [18, 19]. Количество электролита в ячейках колеблется в широком диапазоне – от 3–4 мкл/мА·ч до 20 мкл/мА·ч [20]. В качестве материалов

отрицательного электрода используется литиевая фольга толщиной от 60 до 120 мкм.

Нами были проведены модельные расчеты ожидаемых характеристик литий-серных аккумуляторов на основе результатов опубликованных исследований. Объектом расчета был литий-серный аккумулятор ёмкостью 20 А·ч, с электродным модулем стекловой конструкции, в корпусе из металлополимерного ламината (Rouch cell*). При расчетах использовали средние значения характеристик положительного электрода и различные количества электролита.

Свойства материалов, использованных в расчетах, представлены в табл. 1. Параметры рассчитываемых ячеек и некоторые результаты расчетов суммированы в табл. 2.

Из результатов проведенных расчётов (рис. 3, 4) следует, что для достижения коммерчески приемлемых значений удельной энергии (350–450 Вт·ч/кг) поверхностная ёмкость положительного электрода должна быть не менее 4.5 мА·ч/см², а содержание электролита – не более 2 мкл/мА·ч.

Даже при небольшом количестве вклад массы электролита в суммарную массу литий-серного аккумулятора составляет 45% при содержании электролита 2 мкл/мА·ч и 29% при содержании электролита 1 мкл/мА·ч (рис. 5), что существенно больше вклада массы активных компонентов

Таблица 1 / Table 1

Свойства конструкционных материалов, использованных при расчетах параметров литий-серных ячеек
Properties of constructional materials used in the calculations of lithium-sulfur cell parameters

Конструкционный элемент ячейки	Материал	Толщина, мкм	Плотность материала, г/см ³	Масса единицы поверхности, г/см ²
Токовый коллектор положительного электрода	Алюминиевая фольга	14	2.7	0.00378
Сепаратор	Полипропилен	21	1.1	0.00231
Материал корпуса	Металлополимерный ламинат	110	1.4	0.0154
Литиевая фольга	Металлический литий	60	0.534	0.00320

*Rouch cell – общепринятое англоязычное название ячеек в корпусах из металлополимерного материала.

Таблица 2 / Table 2

Исходные параметры для расчётов энергетических характеристик литий-серных ячеек
Baseline parameters for calculations of the energy characteristics of lithium-sulfur cells

Параметр	Значение
Положительный электрод	
Длина, мм	200
Ширина, мм	150
Поверхностная ёмкость, $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$	3–9
Электролит	
Количество электролита, $\text{мкл}/\text{mA}\cdot\text{ч}$	1–24
Электродный модуль	
Количество положительных электродов	9–22
Количество отрицательных электродов	9–22
Эффективность использования серы, %	75
Литий-серная ячейка	
Ёмкость ячейки, А·ч	18–20

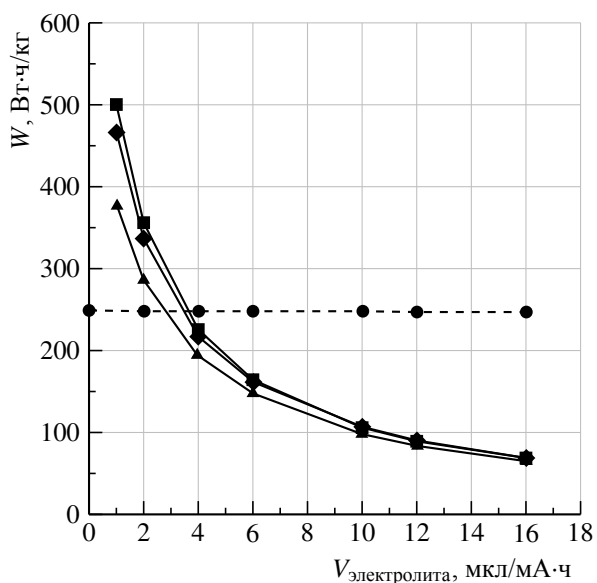


Рис. 3. Зависимость удельной массовой энергии литий-серного аккумулятора от количества электролита при различной поверхностной ёмкости положительного электрода. Ёмкость положительного электрода: \blacktriangle – $2.2 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$, \blacklozenge – $4.4 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$, \blacksquare – $6.7 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$; \bullet – удельная массовая энергия литий-ионного аккумулятора

Fig. 3. The dependence of the specific mass energy of the lithium-sulfur battery on the amount of electrolyte at different surface capacity of the positive electrode. Positive electrode capacitance: \blacktriangle – $2.2 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$, \blacklozenge – $4.4 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$, \blacksquare – $6.7 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$; \bullet – specific mass energy of lithium-ion battery

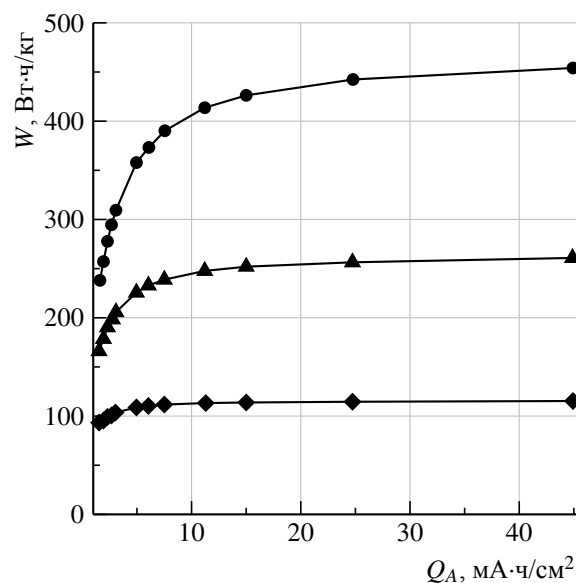


Рис. 4. Зависимость удельной массовой энергии литий-серного аккумулятора от поверхностной ёмкости положительного электрода при различном количестве электролита. Состав положительного электрода: 75 мас. % сера, 13 мас. % связующее, 12 мас. % углерод. Количество электролита, $\mu\text{л}/\text{mA}\cdot\text{ч}$: \bullet – 2, \blacktriangle – 4, \blacklozenge – 10

Fig. 4. The dependence of the specific mass energy of the lithium-sulfur battery on the surface capacity of the positive electrode with a different amount of electrolyte. The composition of the positive electrode: 75% of the mass. sulfur, 13% of the mass. binder, 12% of the mass. carbon. The amount of electrolyte, $\mu\text{l}/\text{mA}\cdot\text{h}$: \bullet – 2, \blacktriangle – 4, \blacklozenge – 10

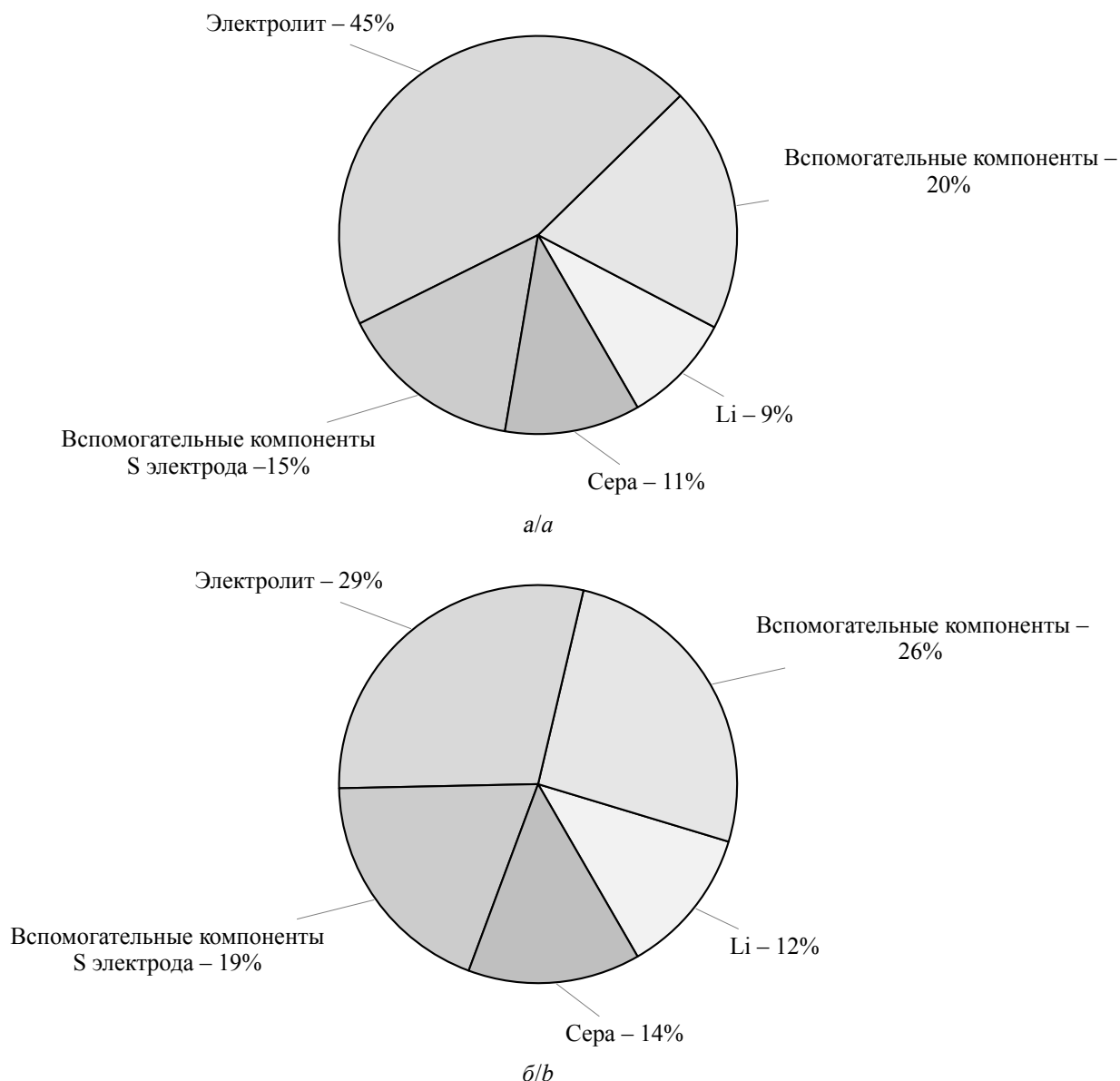


Рис. 5. Распределение массы компонентов литий-серного аккумулятора. Теоретическая ёмкость положительного электрода $3 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$. Состав положительного электрода: 75 мас.% сера, 13 мас.% связующее, 12 мас.% углерод. Количество электролита, $\mu\text{l}/\text{mA}\cdot\text{ч}$: $a - 2$, $b - 1$

Fig. 5. Mass distribution of lithium-sulfur battery components. The theoretical capacity of the positive electrode is $3 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$. The composition of the positive electrode: 75 of the mass. % sulfur, 13 of the mass. % binder, 12 of the mass. % carbon. The amount of electrolyte, $\mu\text{l}/\text{mA}\cdot\text{h}$: $a - 2$, $b - 1$

(элементарной серы и металлического лития). В отличие от литий-ионных аккумуляторов, где масса электролита составляет 10–20% от общей массы ячейки, вклад массы электролита в общую массу литий-серной ячейки гораздо значительнее.

Различия в массе электролита объясняются более широкими функциями элек-

тролита в литий-серных аккумуляторах по сравнению с литий-ионными аккумуляторами. В литий-ионных аккумуляторах электролит обеспечивает лишь межэлектродный перенос ионов лития. В литий-серных аккумуляторах электролит не только обеспечивает межэлектродный перенос ионов лития, но и выступает в качестве рас-

творителя серы и полисульфидов лития – промежуточных продуктов электрохимического восстановления серы (при разряде литий-серных аккумуляторов) и окисления сульфида лития (при заряде литий-серных аккумуляторов).

При разряде литий-серных аккумуляторов происходит электрохимическое восстановление серы, которое осуществляется через ряд последовательных стадий [21, 22].

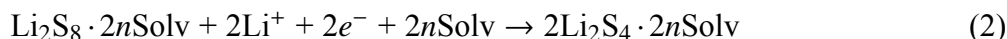
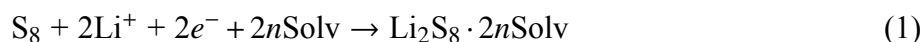
На разрядной зависимости литий-серных ячеек наблюдаются две, а при малых плотностях тока ($\approx C/100$) – три площадки (рис. 6). Электрохимическое восстановление серы и длинноцепных полисульфидов

лития ($\text{Li}_2\text{S}_n, n > 4$) до тетрасульфида лития происходит в диапазоне потенциалов 2.4–2.0 В.

Восстановление короткоцепных полисульфидов лития до дисульфида лития и сульфида лития осуществляется в диапазоне 2.0–1.5 В. Длина полисульфидной цепи влияет на кинетику электрохимического восстановления полисульфидов лития. С наибольшей скоростью восстанавливаются длинноцепные полисульфиды лития, с наименьшей – короткоцепные.

Общую схему восстановления серы при разряде литий-серных аккумуляторов можно описать следующими реакциями [23]:

Высоковольтная площадка на разрядной кривой



Низковольтная площадка на разрядной кривой

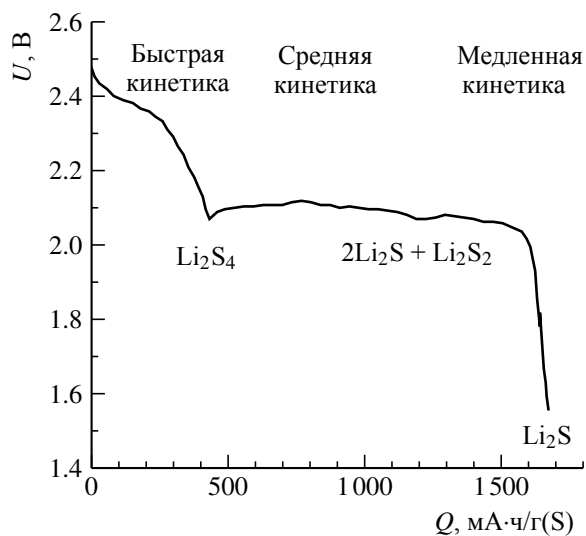
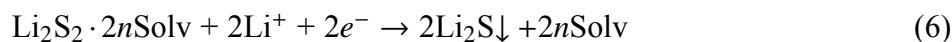
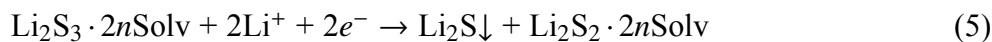
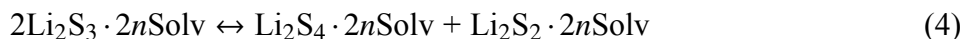
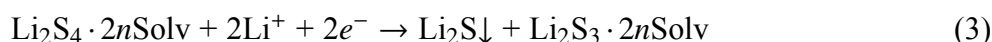


Рис. 6. Разрядная кривая литий-серного аккумулятора при медленной скорости разряда ($C/100$)

Fig. 6. Discharge profile of lithium-sulfur cell at low discharge rate ($C/100$)

Первоначально элементарная сера восстанавливается до октасульфида лития (уравнение 1) – соединения, хорошо растворимого в электролитах литий-серных аккумуляторов. Затем октасульфид лития через ряд промежуточных стадий электрохимически восстанавливается до тетрасульфида лития (уравнение 2).

Образование и растворение полисульфидов лития сопровождается связыванием молекул растворителей (Solv) в сольватных оболочках ионов лития, входящих в состав полисульфидов лития. По мере восстановления длинноцепных полисульфидов лития ($n > 4$) происходит увеличение общей концентрации полисульфидов лития различной размерности в электролитах, а следовательно, и увеличение количества молекул растворителей, связанных в сольватных обо-

лочках ионов лития. Увеличение концентрации полисульфидов лития в электролитах происходит до образования тетрасульфида лития (Li_2S_4). Электрохимическое восстановление тетрасульфида лития (уравнения (3)–(6)) не сопровождается увеличением концентрации полисульфидов лития в электролитах, поскольку происходит образование и выпадение в твердую фазу нерастворимого в электролитах сульфида лития. Высвобождение связанных в сольватных оболочках ионов лития молекул растворителей происходит лишь при восстановлении дисульфида лития до сульфида лития (уравнение (6)).

Молекулы растворителей, входящих в состав электролита, сольватируют ионы лития образующихся полисульфидов лития. Поскольку увеличение концентрации растворимых полисульфидов лития происходит до образования тетрасульфида лития, для обеспечения полного электрохимического восстановления серы количество электролита должно быть достаточным для полной сольватации тетрасульфида лития. Минимально возможное сольватное число ионов лития, входящих в состав полисульфидов лития, равно 2. Отсюда следует, что для обеспечения полного восстановления серы мольное отношение сера : свободный растворитель должно быть не менее 1. Поскольку молекулярная масса апротонных органических растворителей, используемых в составе электролитов литий-серных аккумуляторов, лежит в диапазоне 72 г/моль (1,3-диоксолан) – 90 г/моль (1,2-диметокситан), массовое отношение сера : электролит с учетом растворителей, связанных в сольватных оболочках ионов лития фоновых солей, должно быть не менее 1 : 3. Расчеты показывают, что такое массовое соотношение достигается при содержании электролита в литий-серных ячейках 3-4 мл/А·ч.

Таким образом, удельная энергия литий-серных ячеек в значительной мере ограничивается количеством электролита, необходимого для сольватации тетрасульфида

лития и обеспечения полного использования серы. Проблема «количества электролита» может быть решена при разработке электролитов, обеспечивающих эффективное образование сульфида лития при электрохимическом восстановлении длинноцепных полисульфидов лития.

Удельная энергия литий-серных аккумуляторов может быть увеличена за счет снижения массы вспомогательных компонентов – сепараторов, токовых коллекторов положительного и отрицательного электродов. Это может быть достигнуто за счет увеличения поверхностной ёмкости электродов. Как следует из результатов проведенных расчётов (см. рис. 4), для достижения коммерчески приемлемой удельной энергии литий-серных аккумуляторов поверхностная ёмкость электродов должна быть не менее 4.5 мА·ч/см².

Однако следует иметь в виду, что увеличение поверхностной ёмкости пористых положительных электродов ограничивается глубиной проникновения электрохимической реакции в объем электродов. Кроме того, увеличение поверхностной ёмкости электродов при сохранении одних и тех же скоростных режимов заряда и разряда ведет к увеличению габаритной плотности тока, что вызывает интенсивное дендритообразование на литиевом электроде и быстрое разложение электролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование характеристик литий-серных аккумуляторов на основе результатов экспериментальных исследований электрохимических свойств электродных материалов позволяет сделать быструю оценку перспективности их применения.

Из результатов моделирования следует, что для создания коммерчески приемлемых литий-серных аккумуляторов необходимо решить несколько взаимосвязанных задач, а именно разработать:

- положительные электроды с поверхностной ёмкостью 4.5–15 мА·ч/см²

и высокой степенью использования серы (> 75%);

- электролиты, обеспечивающие эффективное образование сульфида лития при небольших степенях восстановления

серы и обладающие высокой восстановительной устойчивостью;

- литиевые электроды, способные к длительному циклированию при высоких плотностях токов 4–15 мА/см².

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по теме № АААА-А17-117011910031-7 госзадания Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (2017–2019 гг.), а также при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-73-20115) и РФФИ (проект № 16-29-06190).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed as Government Order Theme No. АААА-А17-117011910031-7, Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences and was also financially supported by the Russian Science Foundation (project No. 17-73-20115) and by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-29-06190).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aneke M., Wang M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review // *Applied Energy*. 2016. Vol. 179. P. 350–377.
2. Benveniste G., Rallo H., Canals L., Merino A., Amante B. Comparison of the state of lithium-sulphur and lithium-ion batteries applied to electromobility // *J. Environ. Manage.* 2018. Vol. 226. P. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.008>
3. Kim P. J., Fontecha H. D., Kim K. K., Pol V. G. Toward high-performance lithium–sulfur batteries: upcycling of LDPE plastic into sulfonated carbon scaffold via microwave-promoted sulfonation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 17. P. 14827–14834. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03959>
4. Brucel P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J.-M. Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage // *Nature materials*. 2012. Vol. 11, № 1. P. 19–29. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3191>
5. Handbook of chemistry and physics / ed. D. R. Lide. 85th ed. Boca Raton; London; New York; Washington: CRS Press, 2005. 2712 p.
6. Cleaver T., Kovacic P., Marinescu M., Zhang T., Offerb G. Perspective-commercializing lithium sulfur batteries: Are we doing the right research? // *Electrochem. Soc.* 2018. Vol. 165, iss. 1. P. 6029–6033. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0071801jes>
7. Hannauer J., Scheers J., Fullenwarth J., Fraisse B., Stievano L., Johansson P. The quest for polysulfides in lithium–sulfur battery electrolytes: An operando confocal raman spectroscopy study // *ChemPhysChem*. 2015. Vol. 16. P. 2755–2759. DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.~201500448>
8. Cuisinier M., Cabelguen P.-E., Evers S., He G., Kolbeck M., Garsuch A., Bolin T., Balasubramanian M., Nazar L. F. Sulfur speciation in Li-S batteries determined by operando X-ray absorption spectroscopy // *Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4. P. 3227–3232. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz401763d>
9. Yu X. Q., Pan H. L., Zhou Y. N., Northrup P., Xiao J., Bak S., Liu M. Z., Nam K. I., Qu D. Y., Liu J., Wu T. P., Yang X. Q. Direct observation of the redistribution of sulfur and polysulfides in Li–S batteries during the first cycle by *in situ* X-Ray fluorescence microscopy // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, iss. 16. 1500072. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500072>
10. Rezan Demir-Cakan. Li-S Batteries: The Challenges, Chemistry, Materials, and Future Perspectives. New Jersey: World Scientific Publishing Europe Ltd., 2017. 372 p.
11. Xi K., Kidambi P. R., Chen R., Gao C., Peng X., Ducati C., Hofmann S., Kumar R. V. Binder free three-dimensional Sulphur. Few-layer graphene foam cathode with enhanced high-rate capability for rechargeable lithium sulphur batteries // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6, № 11. P. 5557–6188.
12. Mikhaylik Yu. V., Kovalev I., Schock R., Kumaresan K., Xu J., Affinito J. High energy rechargeable Li-S cells for EV application: Status, remaining problems and solutions // *ECS Transactions*. 2010. Vol. 25, iss. 35. P. 23–34. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3414001>
13. Oxis Energy. Our Cell and Battery Technology Advantages. URL: <https://oxisenergy.com/technology/> (дата обращения: 01.02.2019).
14. Hunt I. A., Patel Y., Szczygielski M., Kabacik L., Offer G. J. Lithium sulfur battery nail penetration test under load // *J. Energy Storage*. 2015. Vol. 2. P. 25–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.05.007>
15. Chung S.-H., Chang C.-H., Manthiram A. Progress on the critical parameters for lithium-sulfur batteries to be practically viable // *Adv. Funct. Mater.*

2018. Vol. 28, iss. 28. 1801188(1-20). DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201801188>

16. 1D isothermal lithium-ion battery. URL: <https://www.comsol.ru/model/1d-isothermal-lithium-ion-battery-686> (дата обращения: 01.02.2019).

17. Свидетельство 02019611983 Рос. Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ «ElChemLab, Battery Designer» / Д. В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Оpubл. 07.02.2019, реестр программ для ЭВМ. 1 с.

18. Li M., Zhang Y., Hassan F., Ahn W., Wang X., Liu W., Jianga G., Chen Z. Compact high volumetric and areal capacity lithium sulfur batteries through rock salt induced nano-architected sulfur hosts // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5, iss. 40. P. 21435–21441. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ta06657k>

19. Sun Q., Fang X., Weng W., Deng J., Chen P. N., Ren J., Guan G. Z., Wang M., Peng H. S. An aligned and laminated nanostructured carbon hybrid cathode for high-performance lithium–sulfur batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54. P. 10539–10544. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201504514>

20. McCloskey B. D. Attainable gravimetric and volumetric energy density of Li–S and Li-Ion battery cells with solid separator-protected Li metal anodes // *Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 22. P. 4581–4588. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01814>

21. Song M.-K., Cairns E. J., Zhang Y. Lithium-sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 2186–2204. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr33044j>

22. Assary R. S., Curtiss L. A., Moore J. S. Toward a molecular understanding of energetics in Li–S batteries using nonaqueous electrolytes: a high-level quantum chemical study // *Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118, № 22. P. 11545–11558. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp5015466>

23. Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn D. V., Sheina L. V., Shakirova N. V., Kolosnitsyn V. S. Sulfur redistribution between positive and negative electrodes of lithium-sulfur cells during cycling // *J. Power Sources*. 2018. Vol. 400. P. 511–517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.045>

REFERENCES

1. Aneke M., Wang M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. *Applied Energy*, 2016, vol. 179, pp. 350–377.

2. Benveniste G., Rallo H., Canals L., Merino A., Amante B. Comparison of the state of lithium-sulphur and lithium-ion batteries applied to electromobility. *J. Environ. Manage*, 2018, vol. 226, pp. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.008>

3. Kim P. J., Fontecha H. D., Kim K. K., Pol V. G. Toward high-performance lithium–sulfur batteries: upcycling of LDPE plastic into sulfonated carbon scaffold via microwave-promoted sulfonation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 17, pp. 14827–14834. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03959>

4. Brucel P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J.-M. Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nature materials*, 2012, vol. 11, no. 1, pp. 19–29. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3191>

5. *Handbook of chemistry and physics* / ed. D. R. Lide. 85th ed. Boca Raton, London, New York, Washington, CRS Press, 2005. 2712 p.

6. Cleaver T., Kovacic P., Marinescu M., Zhang T., Offerb G. Perspective-commercializing lithium sulfur batteries: are we doing the right research? *Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, iss. 1, pp. 6029–6033. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0071801jes>

7. Hannauer J., Scheers J., Fullenwarth J., Fraise B., Stievano L., Johansson P. The quest for polysulfides in lithium–sulfur battery electrolytes:

an operando confocal raman spectroscopy study. *ChemPhysChem*, 2015, vol. 16, pp. 2755–2759. DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.~201500448>

8. Cuisinier M., Cabelguen P.-E., Evers S., He G., Kolbeck M., Garsuch A., Bolin T., Balasubramanian M., Nazar L. F. Sulfur speciation in Li-S batteries determined by operando X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, pp. 3227–3232. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz401763d>

9. Yu X. Q., Pan H. L., Zhou Y. N., Northrup P., Xiao J., Bak S., Liu M. Z., Nam K.I., Qu D. Y., Liu J., Wu T. P., Yang X. Q. Direct observation of the redistribution of sulfur and polysulfides in Li–S batteries during the first cycle by *in situ* X-Ray fluorescence microscopy. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, iss. 16. 1500072. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500072>

10. Rezan Demir-Cakan. *Li-S Batteries: The Challenges, Chemistry, Materials, and Future Perspectives*. New Jersey, World Scientific Publishing Europe Ltd., 2017. 372 p.

11. Xi K., Kidambi P. R., Chen R., Gao C., Peng X., Ducati C., Hofmann S., Kumar R. V. Binder free three-dimensional Sulphur. Few-layer graphene foam cathode with enhanced high-rate capability for rechargeable lithium sulphur batteries. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, no. 11, pp. 5557–6188.

12. Mikhaylik Yu.V., Kovalev I., Schock R., Kumaresan K., Xu J., Affinito J. High energy rechargeable Li-S cells for EV application: Status, remaining problems and solutions. *ECS Transactions*,

2010, vol. 25, iss. 35, pp. 23–34. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3414001>

13. *Oxis Energy. Our Cell and Battery Technology Advantages*. Available at: <https://oxisenergy.com/technology/> (accessed 1 February 2019).

14. Hunt I. A., Patel Y., Szczygielski M., Kabacik L., Offer G. J. Lithium sulfur battery nail penetration test under load. *J. Energy Storage*, 2015, vol. 2, pp. 25–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.05.007>

15. Chung S.-H., Chang C.-H., Manthiram A. Progress on the critical parameters for lithium–sulfur batteries to be practically viable. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, vol. 28, iss. 28, 1801188(1–20). DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201801188>

16. *1D isothermal lithium-ion battery*. Available at: <https://www.comsol.ru/model/1d-isothermal-lithium-ion-battery-686> (accessed 1 January 2019).

17. Program for computer “EChemLab, Battery Designer”, certificate 2019611983 RF. D. V. Kolosnitsyn. Owner Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (RU). Published 07 February 2019.

18. Li M., Zhang Y., Hassan F., Ahn W., Wang X., Liu W., Jianga G., Chen Z. Compact high volumetric and areal capacity lithium sulfur batteries through rock salt induced nano-architected sulfur hosts. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, iss. 40, pp. 21435–21441. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ta06657k>

19. Sun Q., Fang X., Weng W., Deng J., Chen P. N., Ren J., Guan G. Z., Wang M., Peng H. S. An aligned and laminated nanostructured carbon hybrid cathode for high-performance lithium–sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 54, pp. 10539–10544. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201504514>

20. McCloskey B. D. Attainable gravimetric and volumetric energy density of Li–S and Li-Ion battery cells with solid separator-protected Li metal anodes. *Phys. Chem. Lett.*, 2015, vol. 6, no. 22, pp. 4581–4588. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01814>

21. 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. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr33044j>

22. Assary R. S., Curtiss L. A., Moore J. S. Toward a molecular understanding of energetics in Li–S batteries using nonaqueous electrolytes: a high-level quantum chemical study. *Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, no. 22, pp. 11545–11558. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp5015466>

23. Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn D. V., Sheina L. V., Shakirova N. V., Kolosnitsyn V. S. Sulfur redistribution between positive and negative electrodes of lithiumsulfur cells during cycling. *J. Power Sources*, 2018, vol. 400, pp. 511–517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.045>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Колосницын Дмитрий Владимирович – ведущий инженер лаборатории электрохимии, Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. Служебный тел.: +7 (347) 235-58-00, мобильный тел.: +7(962) 542-04-64, e-mail: DKolosnitsyn@gmail.com

Кузьмина Елена Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. Служебный тел.: +7(347) 235-58-00, e-mail: kuzmina@anrb.ru

Карасева Елена Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. Служебный тел.: +7(347) 235-58-00, e-mail: karaseva@anrb.ru

Колосницын Владимир Сергеевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией электрохимии, Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. Служебный тел.: +7(347) 235-58-00, e-mail: kolos@anrb.ru

Библиографическое описание статьи

Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С. Моделирование характеристик литий-серных аккумуляторов на основе экспериментальной оценки электрохимических свойств электродных материалов // *Электрохимическая энергетика*. 2019. Т. 19, № 1. С. 48–59. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-48-59>

For citation

Kolosnitsyn D. V., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Modeling of Characteristics of Lithium-Sulfur Batteries Based on Experimental Evaluation of Electrochemical Properties of Electrode Materials. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 48–59 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-48-59>

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

Учредители:

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

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

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

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

Подписано в печать 25.03.2019. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 7.26 (7.5). Тираж 500. Цена свободная. Заказ 73-Т.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



19001