

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Electrochemical Energetics

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

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

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

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

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

ЭХЭ

2025

ТОМ 25 № 2

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 25 № 2 2025

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

ISSN 1608-4039

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:

канд. техн. наук *Д. В. Агафонов* (Россия)
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)
д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)
проф. *Амбеш Дикси* (Индия)
д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)
канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)
д-р хим. наук *А. В. Иванищев* (Россия)
д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)
д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)
д-р хим. наук *Н. В. Косова* (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)
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, акад. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

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

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

<http://energetica.sgu.ru>

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

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 25 No. 2 2025

Founded in 2001
4 issues per year

Editor-in-Chief

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

Deputy Editors-in-Chief

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

Executive Secretary

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

Editorial Board:

Cand. Sci. (Techn.) *Dmitrii V. Agafonov*
Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volfkovich* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (Russia)
Dr., Associate Professor *Ambesh Dixit* (India)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovol'skii* (Russia)
Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Aleksandr V. Ivanishchev* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Nina V. Kosova*
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)
Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.), Academician of RAS
Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

Address for Correspondence:

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

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 (категория К2, специальности: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

СОДЕРЖАНИЕ

Кулова Т. Л., Ли С. А., Скундин А. М.
О механизме деградации литий-серных аккумуляторов

Пилюгина Ю. А., Кузьмина Е. В.,
Колосницын В. С.
Гидролитическая и окислительная
устойчивость твердых сульфидных
электролитов

Чернявина В. В., Дышловая Я. А.,
Бережная А. Г.
Влияние состава электролита катодного
осаждения на морфологию и емкостные
свойства пленки MnO_2

- | | | |
|----|---|----|
| 61 | Брудник С. В., Яковлев А. В.,
Яковлева Е. В., Алфёров А. А.
Гальвано-, потенциостатическое
восстановление многослойного оксида
графена в щелочном электролите | 87 |
| 68 | Ковшутин А. С., Панышин Е. В.,
Бурашникова М. М.
Получение и электрохимические свойства
электродного материала на основе
легированных азотом углеродных
нанотрубок для гибридных
суперконденсаторов | 95 |
| 74 | | |

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

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

Она содержит общую информацию о журнале: правила приема и оформления рукописей статей, порядок рецензирования, условия подписки, а также полные версии номеров журнала с 2012 г., аннотации статей и ключевые слова на русском и английском языках

CONTENTS

Kulova T. L., Li S. A., Skundin A. M.
On degradation mechanism of lithium-sulfur
batteries

61

*Pilyugina Yu. A., Kuzmina E. V.,
Kolosnitsyn V. S.*
Hydrolytic and oxidative stability of sulfide
solid electrolytes

68

*Chernyavina V. V., Dyshlovaya Ya. A.,
Berezhnaya A. G.*

Influence of composition of cathodic
deposition electrolyte on morphology
and capacity properties of MnO₂ film

74

*Brudnik S. V., Yakovlev A. V.,
Yakovleva E. V., Alferov A. A.*

Galvanostatic and potentiostatic reduction
of multilayer graphene oxide in alkaline
electrolyte

87

*Kovshutin A. S., Panshin E. V.,
Burashnikova M. M.*

Production and electrochemical properties
of electrode material based on nitrogen-doped
carbon nanotubes for hybrid supercapacitors

95

ISSN 1608-4039 (print)

ISSN 1680-9505 (online)

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

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

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 61–67

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 61–67

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-61-67>, EDN: АКВОХН

Научная статья

УДК 544.6:521.3

О МЕХАНИЗМЕ ДЕГРАДАЦИИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т. Л. Кулова^{1,2}, С. А. Ли², А. М. Скундин^{1,2✉}

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ»

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

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

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

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, профессор кафедры Химии и электрохимической энергетики, заведующий лабораторией, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Ли Сергей Андреевич, аспирант, li.sergey99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8832-8446>

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

Аннотация. Методом нормированных гальваностатических кривых, а также на основании изменений потенциалов полужаряда и полуразряда электрода на основе композита серы с восстановленным оксидом графена установлено, что основной причиной деградации электрода при циклировании является потеря активного материала (за счёт челночного переноса полисульфидов и серы с положительного электрода на отрицательный литиевый электрод).

Ключевые слова: литий-серный аккумулятор, восстановленный оксид графена, нормированные гальваностатические кривые, деградация при циклировании, челночный перенос

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Для цитирования: Кулова Т. Л., Ли С. А., Скундин А. М. О механизме деградации литий-серных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 61–67. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-61-67>, EDN: АКВОХН

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

Article

On degradation mechanism of lithium-sulfur batteries

T. L. Kulova^{1,2}, S. A. Li², A. M. Skundin^{1,2✉}

¹National Research University “MPEI”

14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia

²A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

31-4 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia

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

Sergey A. Li, li.sergey99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8832-8446>

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

Abstract. Using the method of normalized galvanostatic curves, as well as taking into account the changes in the half-charge and half-discharge potentials of an electrode, the latter based on a sulfur composite with reduced graphene oxide, it was established that the main reason for electrode degradation during cycling was the loss of active material (due to the shuttle transfer of polysulfides and sulfur from the positive electrode to the negative lithium one).

Keywords: lithium-sulfur battery, reduced graphene oxide, normalized galvanostatic curves, degradation during cycling, shuttle transfer

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

For citation: Kulova T. L., Li S. A., Skundin A. M. On degradation mechanism of lithium-sulfur batteries. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 61–67 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-61-67>, EDN: AKBOXH

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

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что разработка литий-серных аккумуляторов сталкивается с проблемой их деградации, т. е. падения ёмкости при циклировании. В литературе обсуждаются разные причины и механизмы деградации, в том числе, потеря активного материала, что эквивалентно саморазряду, а также различные пассивационные явления, приводящие к росту поляризации. Причинами потери активного материала могут быть челночный перенос полисульфидов, а также инкапсулирование серы и полисульфидов в порах положительного электрода и осаждение полисульфидов на отрицательном электроде [1–9]. Челночный перенос рассматривается как главный механизм потери активного материала, и он не приводит к росту поляризационного сопротивления. В то же время осаждение твёрдых полисульфидов лития как на положительном, так и на отрицательном электродах сопряжено с ростом поляризации (по крайней мере, омической) [2, 4, 6]. В работе [10] было установлено, что в челночном переносе (приводящем к саморазряду) наряду с полисульфидами может участвовать сера, имеющая заметную растворимость в электролите литий-серного аккумулятора. В этой работе проводилось вольтамперометрическое исследование электродов, представляющих из себя композит серы и сажи Ketjen Black EC300J (Arzo Nobel Chemical Inc., США). Деградация при циклировании таких электродов была значительной – удельная ёмкость со 2-го по 35-й цикл упала с 900 до 70 мА·ч/г.

В настоящей работе исследовалась деградация при циклировании более прогрессивных электродов на основе композита серы с восстановленным оксидом графена.

(Графен или восстановленный оксид графена становится в последнее время популярным видом углеродной добавки в серный электрод [3, 8, 11–15].) Для диагностики механизма деградации был использован метод нормированных гальваностатических зарядных и разрядных кривых, предложенный в работе [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активные массы серных электродов получались двумя способами. В первом случае восстановленный оксид графена (ВОГ) смешивали с порошком серы (Sigma-Aldrich, США) в соотношении 1:3.5 по массе, помещали в тефлоновый реактор в атмосфере сухого аргона, герметично закрывали и помещали в печь на 12 ч при 155°C. Полученный композит соединяли с полимерным связующим PVDF Kynar LGB-2 (Arkema, Франция), предварительно растворённым в N-метилпирролидоне (Sigma-Aldrich, США). Во втором случае смешивали 70% порошка серы, 20% сажи Ketjen Black EC300J (Sigma-Aldrich, США) и 10% PVDF, предварительно растворённого в N-метилпирролидоне. Более подробно метод приготовления активной массы из серы и сажи Ketjen Black EC300J (Sigma-Aldrich, США) описан в [10]. Массовая загрузка серы в обеих массах составляла 70%.

Полученные активные массы наносили на электроды из нержавеющей стали размерами 15×15 мм, высушивали до испарения N-метилпирролидона, прессовали давлением 2000 кг/см² и сушили под вакуумом при температуре 50°C в течение 16 ч для удаления остатков воды.

Для электрохимических испытаний собирались трёхэлектродные ячейки с сер-

ным рабочим электродом, литиевым вспомогательным электродом и литиевым электродом сравнения. Электроды разделялись между собой сепаратором из нетканного полипропилена толщиной 20 мкм. Схема электрохимической ячейки показана на рис. 1.

В собранную ячейку через отверстие с винтовой пробкой заливали 0.3 см^3 1 М раствора $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ в смеси диоксолана и диметоксиэтана в соотношении 1:1 по объему в качестве электролита.

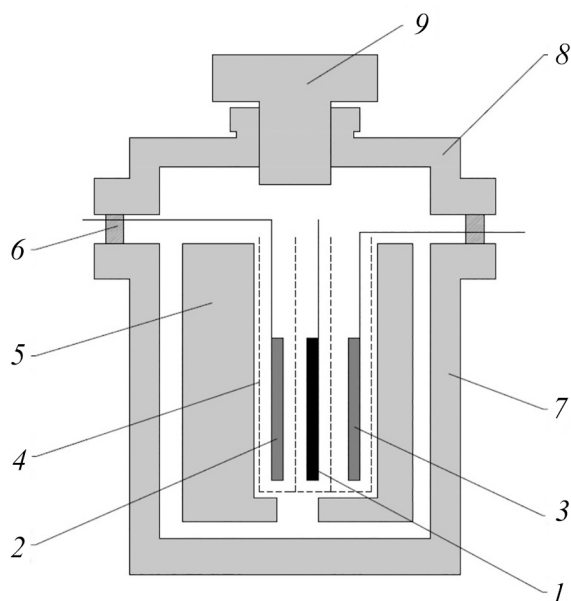


Рис. 1. Схема трёхэлектродной электрохимической ячейки: 1 – рабочий электрод, 2 – вспомогательный электрод, 3 – электрод сравнения, 4 – сепаратор, 5 – вкладыш, 6 – резиновая прокладка, 7 – корпус ячейки, 8 – крышка, 9 – винтовая пробка

Fig. 1. The scheme of a three-electrode electrochemical cell: 1 – main electrode, 2 – auxiliary electrode, 3 – reference electrode, 4 – separator, 5 – insert, 6 – rubber gasket, 7 – cell body, 8 – cover, 9 – screw type plug

Зарядно-разрядные гальваностатические кривые измерялись на многоканальном потенциостате-гальваностате Р-20Х8 (Electro Chemical Instruments, Россия) удельным током 208 мА/г серы в диапазоне потенциалов 1400–2800 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны зарядные (анодные) и разрядные (катодные) кривые сер-

ного электрода на основе композита серы и ВОГ, полученные при токе 1.8 мА. В расчёте на исходную навеску активного материала это составляет 208 мА/г серы. Зарядные и разрядные кривые серного электрода с использованием Ketjen Black EC300J приведены в предыдущей публикации [10], и здесь их форма не рассматривается.

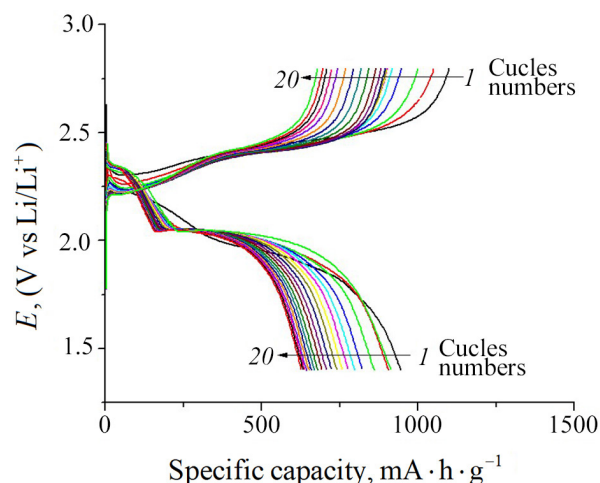


Рис. 2. Зарядные и разрядные гальваностатические кривые серного электрода на основе композита серы и ВОГ в натуральных координатах. Ток 1.8 мА. Ёмкость рассчитана на массу серы. Указаны номера циклов (цвет онлайн)

Fig. 2. Charge and discharge galvanostatic curves of the sulfur electrode based on sulfur composite and rGO in natural coordinates. The current is 1.8 mA. The specific capacity is calculated for the mass of sulfur. The numbers of the cycles are indicated (color online)

Характер гальваностатических кривых, показанных на рис. 2, в общем типичен для серного электрода. Видно, что по мере циклирования ёмкость электрода уменьшается. Абсолютные значения ёмкости, полученные в настоящей работе для электрода на основе композита серы с восстановленным оксидом графена, оказались заметно выше, чем для электрода на основе смеси серы с сажей, описанного в работе [10]. На рис. 3 приводится сравнение спада ёмкости при циклировании для двух упомянутых электродов. Следует подчеркнуть, что в обоих случаях использовался

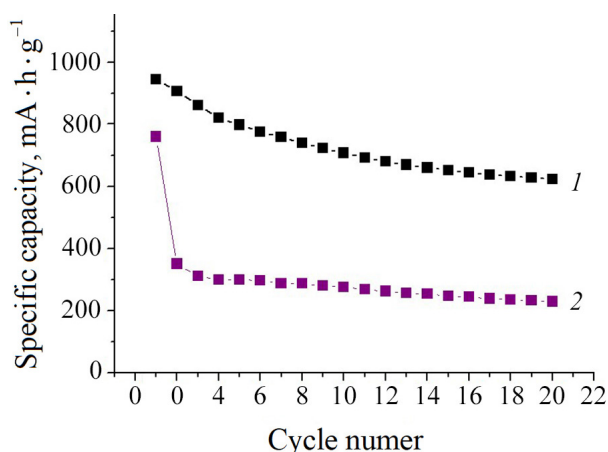


Рис. 3. Изменение разрядной (катодной) ёмкости при циклировании для электродов на основе композита серы с восстановленным оксидом графена (1) и для электрода на основе смеси серы с сажей (2). Кривая (2) построена по данным рис. 1, а из [10]

Fig. 3. Evolution of the discharge (cathode) capacity during cycling for the electrodes based on sulfur reduced graphene oxide composite (1) and for the electrode based on the mixture of sulfur and carbon black (2). The curve (2) is drawn according to the data in Fig. 1, a in [10]

один и тот же электролит и одна и та же конструкция ячейки, так что различие в гальваностатическом поведении было связано именно с различием в составе электрода.

На рис. 4 приведены гальваностатические кривые, перестроенные в относитель-

ных координатах. Здесь для каждой кривой за единицу ёмкости принято максимальное значение, достигнутое в конце анодного или катодного хода. Для удобства восприятия приведены отдельные графики для катодных и анодных кривых. Первый цикл, форма кривых которого сильно отличается от формы кривых последующих циклов, здесь не учтён.

Как видно, гальваностатические кривые в нормированных координатах для всех циклов практически совпадают, что может служить подтверждением вывода о том, что основной причиной деградации при циклировании является убыль активного материала, а не рост поляризации. В пользу этого вывода говорит также и непосредственное измерение поляризации при гальваностатических измерениях. В качестве меры поляризации были приняты значения потенциала в середине разрядных и зарядных кривых $E_{1/2}$. На рис. 5, а приведены эти значения для анодных и катодных кривых (исключая 1-й цикл). Видно, что эти потенциалы незначительно изменяются на первых пяти-шести циклах, а затем остаются практически постоянными. Ещё нагляднее это положение видно на рис. 5, б, где показано изменение разности потенциалов полужаря-

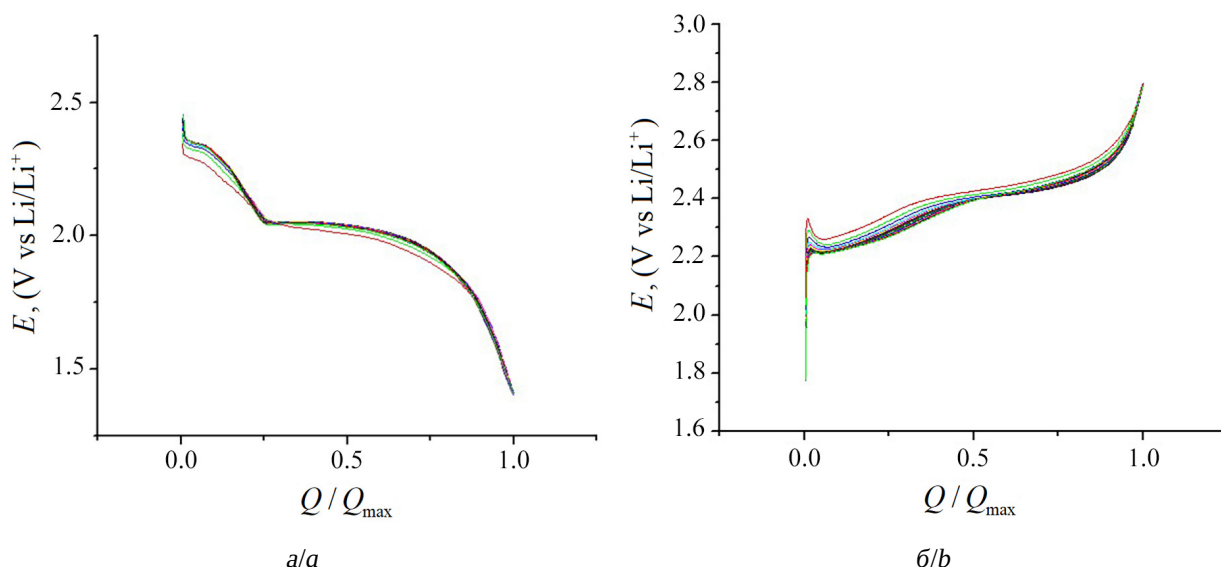


Рис. 4. Гальваностатические разрядные (а) и зарядные (б) кривые в нормированных координатах (цвет онлайн)

Fig. 4. Galvanostatic discharge (a) and charge (b) curves in normalized coordinates (color online)

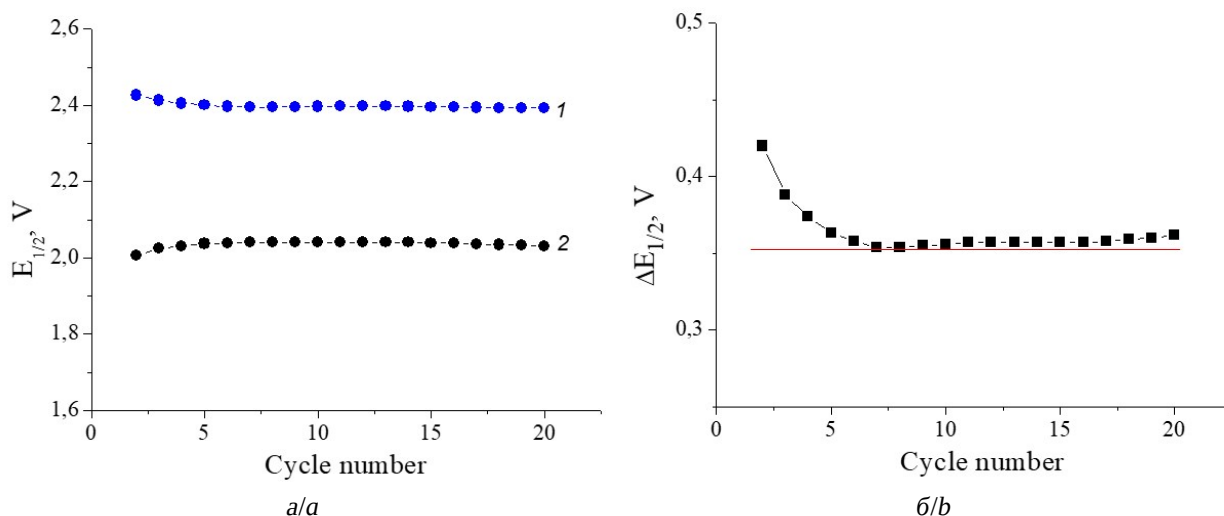


Рис. 5. Изменение потенциалов полузаряда (1) и полуразряда (2) при циклировании (а); изменение разности потенциалов полузаряда и полуразряда (б)

Fig. 5. Evolution of “half-charge” (1) and “half-discharge” (2) potentials during cycling (a); evolution of potentials difference (b)

да и полуразряда при циклировании. Здесь для удобства сравнения проведена горизонтальная черта, позволяющая оценить незначительный рост разности потенциалов после 7-го цикла.

За период с 7-го по 20-й цикл разрядная ёмкость снизилась с 757 до 622 мА·ч/г, т. е. примерно на 18%. За это же время разность потенциалов полузаряда и полуразряда возросла всего на 4 мВ, т. е. на 1%, что подтверждает ничтожность вклада изменения поляризации в деградацию серного электрода при циклировании. За период со 2-го по 7-й цикл разность потенциалов полузаряда и полуразряда снизилась с 0.420 до 0.354 В, т. е. на 66 мВ, что не может приводить к деградации ёмкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено циклическое гальваностатическое исследование положительного электрода на основе композита серы с вос-

становленным оксидом графена. Установлено, что такой электрод обеспечивает более высокую ёмкость, чем электрод на основе смеси серы с сажей Ketjen Black EC300J. Причины благоприятного влияния графена (восстановленного оксида графена) как углеродной составляющей серного электрода до конца не ясны, хотя обсуждаются в литературе (см., например, обзор [3]). Можно предполагать, что такое влияние связано не столько с особой структурой графена, сколько с наличием поверхностных групп на его поверхности. Методом нормированных гальваностатических кривых, а также на основании изменений потенциалов полузаряда и полуразряда установлено, что основной причиной деградации электрода при циклировании является потеря активного материала (за счёт челночного переноса полисульфидов и серы с положительного электрода на отрицательный литиевый электрод).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колосницын В. С., Карасёва Е. В. Литий-серные аккумуляторы. Проблемы и решения // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 548–552.

2. Ji X., Nazar L. F. Advances in Li–S batteries // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 9821–9826. <https://doi.org/10.1039/B925751A>

3. Yang Y., Zheng G., Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 3018–3032. <https://doi.org/10.1039/C2CS35256G>
4. Song M., Cairns E. J., Zhang Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 2186–2204. <https://doi.org/10.1039/C2NR33044J>
5. Manthiram A., Fu Y., Chung S.-H., Zu C., Su Y.-S. Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 11751–11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>
6. Wild M., O'Neill L., Zhang T., Purkayastha R., Minton G., Marinescu M., Offer G. J. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8, iss. 12. P. 3477–3494. <https://doi.org/10.1039/C5EE01388G>
7. Kang W., Deng N., Ju J., Li Q., Wu D., Ma X., Li L., Naebe M., Cheng B. A review of recent developments in rechargeable lithium–sulfur batteries // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8. P. 16541–16588. <https://doi.org/10.1039/C6NR04923K>
8. Li G., Wang S., Zhang Y., Li M., Chen Z., Lu J. Revisiting the Role of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30. Art. 1705590. <https://doi.org/10.1002/adma.201705590>
9. Zhu L., Zhang X., Zhang J., Ren H., Yao Y., Wang M., Song Y. A review on sulfur-based composite cathode materials for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects // *J. Alloys Compd.* 2025. Vol. 1010. Art. 178282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.178282>
10. Кулова Т. Л., Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М. Возможные причины деградации литий-серных аккумуляторов // *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 203–210. <https://doi.org/10.31857/S0424857022050085>
11. Ji L., Rao M., Zheng H., Zhang L., Li Y., Duan W., Guo J., Cairns E. J., Zhang Y. Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer in High Performance Lithium/Sulfur Cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 18522–18525. <https://doi.org/10.1021/ja206955k>
12. Evers S., Nazar L. F. Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction: A cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 1233–1235. <https://doi.org/10.1039/C2CC16726C>
13. Li N., Zheng M., Lu H., Hu Z., Shen C., Chang X., Ji G., Cao J., Shi Yi. High-rate lithium–sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide coating // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 4106–4108. <https://doi.org/10.1039/C2CC17912A>
14. Zhao M., Zhang Q., Huang J., Tian G., Nie J., Peng H., Wei F. Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium–sulphur batteries // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. Art. 3410. <https://doi.org/10.1038/ncomms4410>
15. Yu M., Wang A., Tian F., Song H., Wang Y., Li C., Hong J., Shi G. Dual-protection of a graphene-sulfur composite by a compact graphene skin and an atomic layer deposited oxide coating for a lithium-sulfur battery // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. P. 5292–5298. <https://doi.org/10.1039/C5NR00166H>
16. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Простой метод диагностики причин деградации электродов при циклировании литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2011. Т. 11, № 4. С. 171–178. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2011-11-4-171-178>

REFERENCES

1. Kolosnitsyn V. S., Karaseva E. V. Lithium–Sulfur Batteries: Problems and Solutions. *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 44, pp. 548–552. <https://doi.org/10.1134/S1023193508050029>
2. Ji X., Nazar L. F. Advances in Li–S batteries. *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, pp. 9821–9826. <https://doi.org/10.1039/B925751A>
3. Yang Y., Zheng G., Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, pp. 3018–3032. <https://doi.org/10.1039/C2CS35256G>
4. Song M., Cairns E. J., Zhang Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 2186–2204. <https://doi.org/10.1039/C2NR33044J>
5. Manthiram A., Fu Y., Chung S.-H., Zu C., Su Y.-S. Rechargeable lithium–sulfur batteries. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 11751–11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>
6. Wild M., O'Neill L., Zhang T., Purkayastha R., Minton G., Marinescu M., Offer G. J. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, iss. 12, pp. 3477–3494. <https://doi.org/10.1039/C5EE01388G>
7. Kang W., Deng N., Ju J., Li Q., Wu D., Ma X., Li L., Naebe M., Cheng B. A review of recent developments in rechargeable lithium–sulfur batteries. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, pp. 16541–16588. <https://doi.org/10.1039/C6NR04923K>
8. Li G., Wang S., Zhang Y., Li M., Chen Z., Lu J. Revisiting the Role of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, art. 1705590. <https://doi.org/10.1002/adma.201705590>
9. Zhu L., Zhang X., Zhang J., Ren H., Yao Y., Wang M., Song Y. A review on sulfur-based composite cathode materials for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects. *J. Alloys Compd.*, 2025,

vol. 1010, art. 178282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.178282>

10. Kulova T. L., Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M. Possible causes of lithium–sulfur battery degradation. *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, pp. 391–397. <https://doi.org/10.1134/S102319352205007X>

11. Ji L., Rao M., Zheng H., Zhang L., Li Y., Duan W., Guo J., Cairns E. J., Zhang Y. Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer in High Performance Lithium/Sulfur Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, pp. 18522–18525. <https://doi.org/10.1021/ja206955k>

12. Evers S., Nazar L. F. Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction: A cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content. *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, pp. 1233–1235. <https://doi.org/10.1039/C2CC16726C>

13. Li N., Zheng M., Lu H., Hu Z., Shen C., Chang X., Ji G., Cao J., Shi Yi. High-rate lithium–sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide

coating. *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, pp. 4106–4108. <https://doi.org/10.1039/C2CC17912A>

14. Zhao M., Zhang Q., Huang J., Tian G., Nie J., Peng H., Wei F. Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium–sulphur batteries. *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, art. 3410. <https://doi.org/10.1038/ncomms4410>

15. Yu M., Wang A., Tian F., Song H., Wang Y., Li C., Hong J., Shi G. Dual-protection of a graphene–sulfur composite by a compact graphene skin and an atomic layer deposited oxide coating for a lithium–sulfur battery. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 5292–5298. <https://doi.org/10.1039/C5NR00166H>

16. Kulova T. L., Skundin A. M. The simple tool for diagnostics of electrode degradation causes upon cycling of lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 171–178 (in Russian) <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2011-11-4-171-178>

Поступила в редакцию 27.03.2025; одобрена после рецензирования 20.04.2025; принята к публикации 09.06.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 27.03.2025; approved after reviewing 20.04.2025; accepted for publication 09.06.2025; published 30.06.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 68–73

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 68–73

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-68-73>, EDN: IZJQDR

Научная статья

УДК 549.3

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ СУЛЬФИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ю. А. Пилюгина[✉], Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69

Пилюгина Юлия Алексеевна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики, pilugina97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8881-2545>

Кузьмина Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Колосницын Владимир Сергеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий Отделом электрохимической энергетики, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Аннотация. Изучена устойчивость твердых сульфидных электролитов $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ и Li_3PS_4 к окислению и гидролизу при различной влажности газовой среды (воздуха и аргона). Установлено, что с увеличением влажности воздуха скорость окисления сульфидных электролитов возрастает. Показано, что скорость окисления сульфидных электролитов определяется их составом, так электролит $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ демонстрирует лучшую окислительную устойчивость во влажной атмосфере воздуха по сравнению с Li_3PS_4 . Основным продуктом окисления сульфидных электролитов является сульфат лития.

Ключевые слова: сульфидный твердый электролит, полностью твердая литиево-серная ячейка (аккумулятор), гидролитическая стабильность, окислительная стабильность

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН № 124032600061-3 «Углеродные материалы и углерод-полимерные композиты как активные компоненты положительных и отрицательных электродов перспективных накопителей энергии. Синтез, строение, свойства».

Для цитирования: Пилюгина Ю. А., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С. Гидролитическая и окислительная устойчивость твердых сульфидных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 68–73. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-68-73>, EDN: IZJQDR

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

Article

Hydrolytic and oxidative stability of sulfide solid electrolytes

Yu. A. Pilyugina[✉], E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn

Ufa Institute of Chemistry UFRS RAS
69 build St. Prospect Oktyabrya, Ufa 450054, Russia

Yulia A. Pilyugina, pilugina97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8881-2545>

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

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

Abstract. The hydrolytic and oxidative stability of sulfide solid electrolytes $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ and Li_3PS_4 at different humidity of the gas environment (air and argon) was studied. It was found that increasing the air humidity the oxidation rate of sulfide solid electrolytes also increases. It was shown that the oxidation rate of sulfide solid electrolytes depends on their composition. Thus, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ electrolyte has higher oxidation stability in the humid air compared to Li_3PS_4 . Lithium sulfate is the main oxidation product of sulfide solid electrolytes.

Keywords: sulfide solid electrolyte, all-solid-state lithium-sulfur cell (battery), hydrolytic stability, oxidative stability

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the State assignment on the topic of Scientific Research Work of the Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences No. 124032600061-3 “Carbon materials and carbon-polymer composites as active components of positive and negative electrodes of promising energy storage devices. Synthesis, structure, properties”.

For citation: Pilyugina Yu. A., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S. Hydrolytic and oxidative stability of sulfide solid electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 68–73 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-68-73>, EDN: IZJQDR

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

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные литий-серные аккумуляторы вызывают большой интерес благодаря высокой плотности энергии, длительному сроку службы, хорошей сохранности и работоспособности в широком диапазоне температур [1, 2]. Наиболее перспективными твердыми электролитами для литий-серных аккумуляторов являются сульфидные электролиты из-за высокой ионной проводимости и способности обеспечивать плотный контакт с электродами [3].

Однако основным ограничивающим фактором при производстве твердотельных аккумуляторов с сульфидными электролитами является необходимость осуществления технологических процессов в инертной и сухой атмосфере, поскольку сульфидные электролиты не устойчивы во влажном воздухе [4]. На гидролитическую устойчивость сульфидных электролитов влияют их состав и фазовое состояние. Например, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ более чувствителен к атмосферной, чем Li_3PS_4 и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ [5].

Лабораторные исследования состава и свойств сульфидных электролитов обычно проводят в перчаточных боксах с аргоновой атмосферой и содержанием воды ниже 1 ppm. Однако крупномасштабное производство литий-ионных аккумуляторов осуществляется в сухих помещениях с температурой точки росы -40°C (с концентрацией воды порядка 120–130 ppm) [4]. Поэтому для оптимизации условий синтеза твердых сульфидных электролитов и изготовления твердотельных аккумуляторов с сульфидными электролитами необходимы исследования влияния состава атмосферы на окислительную и гидролитиче-

скую устойчивость сульфидных электролитов различного состава.

Следует отметить, что большинство работ посвящено исследованиям лишь гидролитической устойчивости твердых сульфидных электролитов [6, 7]. При этом окислительная стабильность сульфидных электролитов не изучена.

Данная работа посвящена исследованиям окислительной и гидролитической устойчивости твердых сульфидных электролитов $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ и Li_3PS_4 в различных условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

В работе использовали сульфид лития (99.8%) (Sigma-Aldrich, США), пентасульфид фосфора (98%) (Kings Group, Индия), Аргон ВС (99.993%) (Линде Уралтехгаз, Россия).

Синтез твердых сульфидных электролитов

Синтез твердых сульфидных электролитов осуществляли аналогично [8]. Исходные реагенты Li_2S и P_2S_5 смешивали в молярном соотношении 75 : 25 или 70 : 30, полученную смесь помещали в размольный стакан из нержавеющей стали и добавляли размольные шары в массовом соотношении к образцу 1 : 15. Все приготовления проводили в аргоновом боксе (содержание воды и кислорода ниже 0.01 ppm) (Вилитэк, Россия). Смесь измельчали в планетарной шаровой мельнице WXQM-2 (Tencan, Китай) при 8.65 Гц в течение 22 ч. Затем полученную реакционную смесь спрессовывали в таблетки и отжигали в атмосфере аргона, предварительно осушен-

ного молекулярными ситами, при 260°C в течение 2 ч.

Исследование гидролитической и окислительной устойчивости

Образцы твердых электролитов для гомогенизации предварительно перетирали в агатовой ступке в атмосфере аргона. Навеску образцов (0.3 г) помещали в полипропиленовые бюксы. Высота бюкса 35 мм, диаметр 25 мм. Образцы взвешивали в атмосфере аргонового бокса (содержание воды и кислорода ниже 0.01 ppm) с точностью до 0.0001 г (весы AND GR-202, фирмы AND, Япония). Гомогенизированные образцы помещали ровным слоем на дно бюксов. Толщина слоя твердых электролитов составляла около 1 мм. Бюксы закрывали и выносили из бокса.

Первую партию образцов оставляли в открытом бюксе в аргоновом боксе. Вторую партию образцов экспонировали в открытом бюксе в вытяжном шкафу в комнате с влажностью воздуха порядка 7000 ppm. Третью партию образцов помещали в перчаточный бокс с сухой воздушной атмосферой (содержание воды в атмосфере ниже 5 ppm) и оставляли в открытых бюксах. Через заданные промежутки времени бюксы с образцами закрывали, заносили в аргоновый перчаточный бокс и взвешивали. После взвешивания образцы снова помещали в исследуемые условия. Эксперименты продолжали до достижения постоянства масс навесок.

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов сульфидного электролита характеризовали с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре TDM-20 (Китай) при облучении Cu K_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне 2θ от 10° до 60° в атмосфере воздуха. Шаг сканирования 0.0286° . Время регистрации рентгенограммы составляло 12 мин.

С целью идентификации продуктов окисления твердых сульфидных электролитов рентгенограммы образцов регистрировали че-

рез 30 и 60 минут хранения образцов в атмосфере воздуха с влажностью порядка 7000 ppm в камере рентгеновского дифрактометра.

Рентгенограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения QualX [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости изменения массы образцов твердых сульфидных электролитов в атмосфере аргона, сухого воздуха и влажного воздуха. Как и следовало ожидать, в атмосфере аргона масса образцов твердых сульфидных электролитов в течение всего времени исследования не изменялась.

При выдержке в атмосфере сухого воздуха масса образца $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ быстро увеличивалась в течение первых 7 ч примерно на 6% (см. рис. 1, а, б). При продолжении эксперимента масса образца продолжала увеличиваться, но с меньшей скоростью. За 22 ч экспонирования масса образца твердого электролита увеличилась на 13%. Далее масса образца практически не изменялась.

При экспонировании в атмосфере сухого воздуха твердого электролита состава Li_3PS_4 его масса быстро за первые 15 мин увеличилась на 10% и затем практически не изменялась (рис. 1, в, г). Различие в скорости увеличения массы образцов $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ и Li_3PS_4 может указывать на различия в их окислительной устойчивости.

При выдержке образцов твердых сульфидных электролитов всех составов в атмосфере влажного воздуха наблюдается существенное увеличение их массы.

Масса образца твердого сульфидного электролита $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (см. рис. 1, а, б) интенсивно увеличивалась в первые 23 ч экспонирования, после чего стабилизировалась. Общее увеличение массы составило 79% от начальной. Масса твердого сульфидного электролита Li_3PS_4 также интенсивно увеличивалась первые 20 ч хранения и, достигнув 146% от исходного значения, стабилизировалась (рис. 1, в, г).

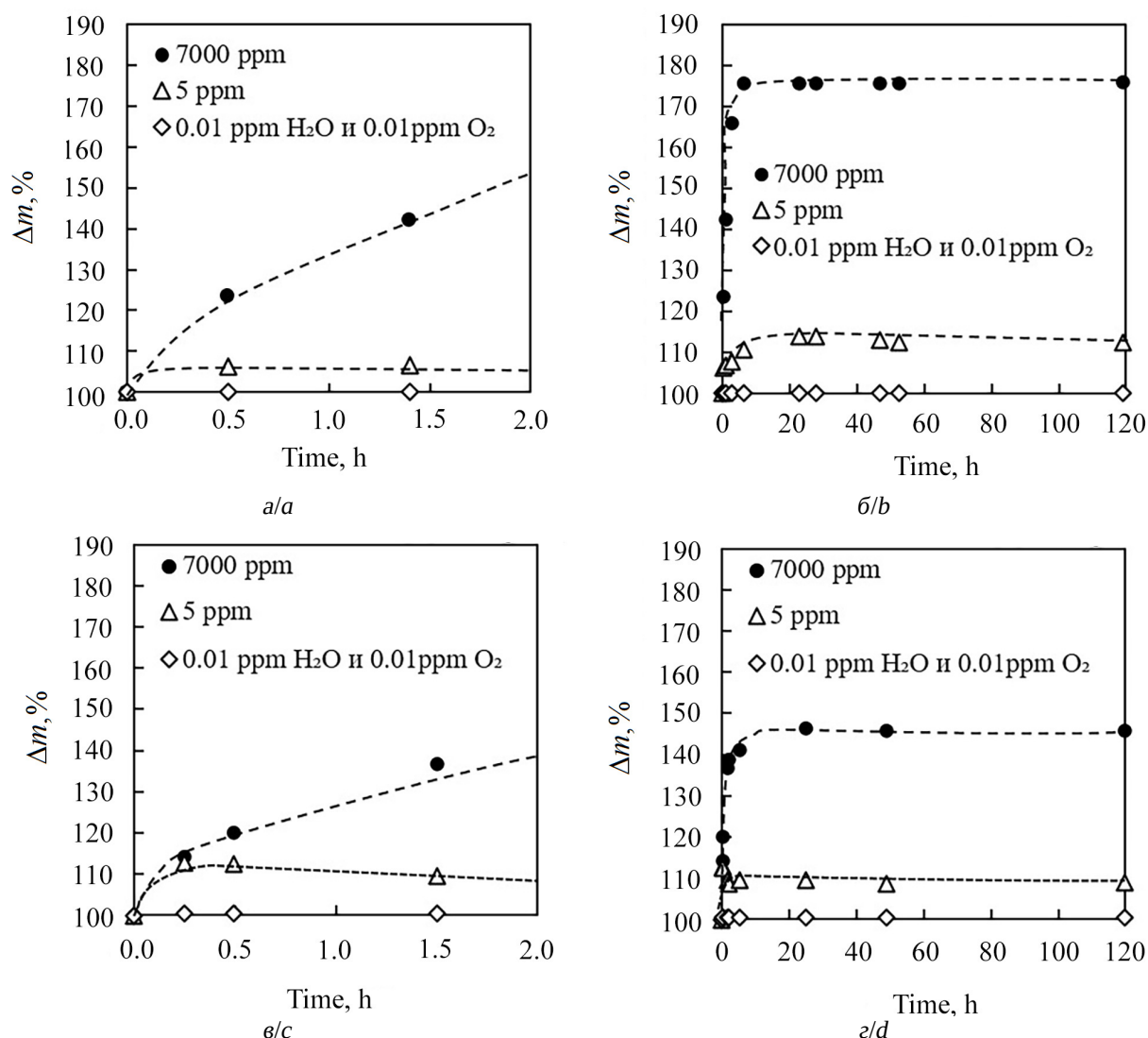


Рис. 1. Изменение массы образцов твердых сульфидных электролитов $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (а, б) и Li_3PS_4 (в, г) при их выдержке в атмосфере аргона (◇), сухого (Δ) и влажного (●) воздуха. Во всех случаях температура составляла 23–25°C. В легенде указано содержание воды (в воздухе и аргоне) и кислорода (только в аргоне)

Fig. 1. The change in the mass of sulfide solid electrolyte samples of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (a, b) and Li_3PS_4 (c, d) when exposed to argon (◇), dry (Δ) and humid (●) air. In all cases. The temperature was 23–25°C in all the cases. The legend indicates the content of water (in air and argon) and oxygen (only in argon)

Для идентификации продуктов окислительно-гидролитической деструкции твердых сульфидных электролитов были зарегистрированы рентгенограммы сульфидного электролита Li_3PS_4 в герметичной и открытой кюветках в атмосфере влажного воздуха (рис. 2).

На рентгенограмме исходного сульфидного электролита, зарегистрированной в герметичной кювете, предотвращающей контакт с воздухом, наблюдаются характерные

полосы пленки (покрывного материала герметичной кюветы) сульфида лития и сульфидного электролита. Характеристические полосы пленки расположены в диапазоне $2\Theta = 10\text{--}25^\circ$ и соответствуют аморфной фазе. Дифракционные пики, характерные для сульфида лития, расположены при 2Θ , равным 27.2° и 45.2° , а соответствующие твердому сульфидному электролиту Li_3PS_4 при 31.5° , 32.6° и 53.4° .

На рентгенограмме сульфидного электролита, зарегистрированной в кювете без защитной пленки, наблюдаются только полосы, соответствующие сульфиду лития и сульфидного электролита. Из-за аморфности пентасульфида фосфора интенсивность его характерных сигналов значительно ниже, что делает их неразличимыми на рентгенограмме [10]. Поэтому, несмотря на то, что при синтезе твердого сульфидного электролита использовали стехиометрическое соотношение исходных реагентов, на рентгенограмме присутствует только сигнал, характерный для сульфида лития.

После экспонирования образца электролита в атмосфере влажного воздуха в течение 30 мин, интенсивность пиков, характерных для сульфида лития и сульфидного электролита, уменьшилась. На рентгенограммах появились полосы, соответствующие сульфату лития (2Θ равно 20.6° и 22.2°). При увеличении времени экспонирования образца суль-

фидного электролита до 50 мин в атмосфере влажного воздуха интенсивность характеристических полос Li_2S , Li_3PS_4 и Li_2SO_4 слабо изменяется (см. рис. 2, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами гравиметрии и рентгенофазового анализа изучены основные закономерности окислительной и гидролитической устойчивости твердых сульфидных электролитов при различной влажности воздуха.

Показано, что сульфидный электролит $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ менее устойчив в атмосфере влажного воздуха по сравнению с Li_3PS_4 . Масса сульфидного электролита $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ увеличилась на 80%, а Li_3PS_4 – до 40–50%. В атмосфере сухого воздуха скорость увеличения массы $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ниже, чем Li_3PS_4 .

На основе результатов рентгенофазового анализа установлено, что в атмосфере влажного воздуха продуктом окислительной деструкции Li_3PS_4 является сульфат лития.

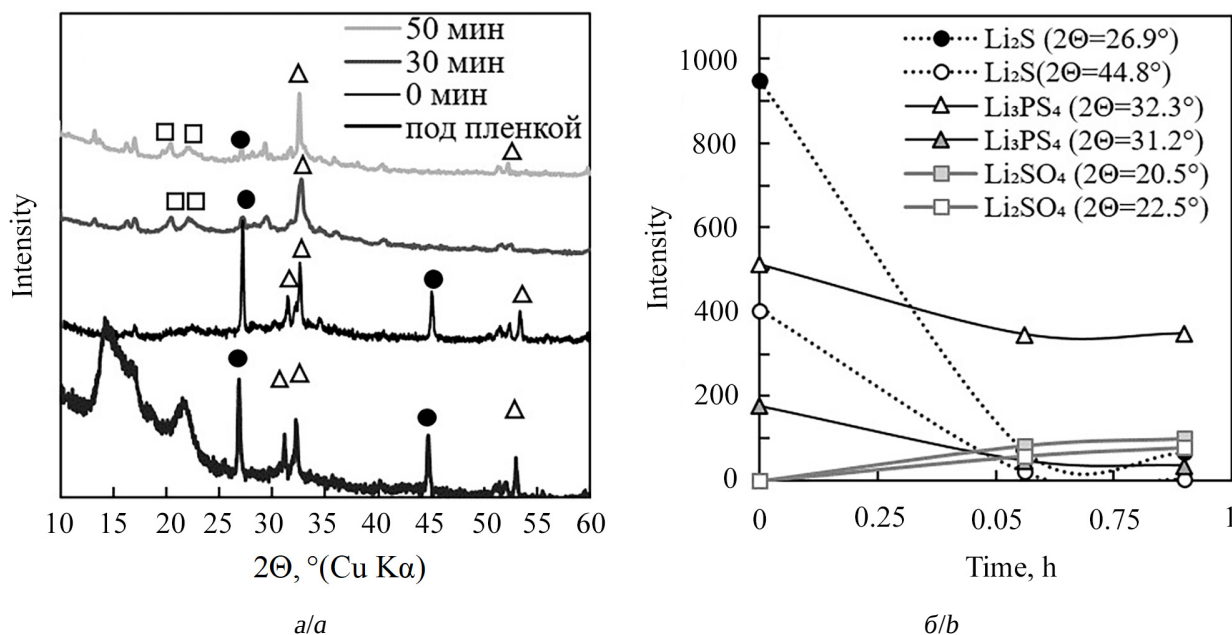


Рис. 2. Изменение рентгенограмм (а) образцов твердого сульфидного электролита Li_3PS_4 и интенсивности (б) основных характеристических пиков при выдержке образца в атмосфере воздуха с содержанием воды около 7000 ppm при температуре 25°C . Обозначение веществ: Δ – твердый сульфидный электролит \bullet – сульфид лития, \square – сульфат лития. Время выдержки указано в легенде

Fig. 2. The change in X-ray diffraction patterns (a) of sulfide solid electrolyte samples of Li_3PS_4 and the intensity (b) of the main characteristic peaks when exposed to the air with water content of about 7000 ppm at the temperature of 25°C . Substance designations: Δ – sulfide solid electrolyte \bullet – lithium sulfide, \square – lithium sulfate. The exposure time is indicated in the legend

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Huang H., Liu C., Liu Z., Wu Y., Liu Y., Fan J., Zhang G., Xiong P., Zhu J. Functional inorganic additives in composite solid-state electrolytes for flexible lithium metal batteries. *Adv. Powder Mater.*, 2024, vol. 3, no. 1, art. 100141. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2023.100141>
2. Frenck L., Sethi G. K., Maslyn J. A., Bal-sara N. P. Factors That Control the Formation of Dendrites and Other Morphologies on Lithium Metal Anodes. *Front. Energy Res.*, 2019, vol. 7, art. 115. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00115>
3. Yang H., Wu N. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review. *Energy Sci. Eng.*, 2022, vol. 10, iss. 5, pp. 1643–1671. <https://doi.org/10.1002/ese3.1163>
4. Yersak T. A., Zhang Y., Hao F., Cai M. Moisture Stability of Sulfide Solid-State Electrolytes. *Front. Energy Res.*, 2022, vol. 10, art. 882508. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.882508>
5. Li P., Ma Z., Shi J., Han K., Wan Q., Liu Y., Qu X. Recent Advances and Perspectives of Air Stable Sulfide-Based Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Chem. Rec.*, 2022, vol. 22, iss. 10, art. e202200086. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200086>
6. Muramatsu H., Hayashi A., Ohtomo T., Hama S., Tatsumisago M. Structural change of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 182, iss. 1, pp. 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.013>
7. Kanazawa K., Yubuchi S., Hotehama C., Otoyama M., Shimono S., Ishibashi H., Kubota Y., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M. Mechanochemical Synthesis and Characterization of Metastable Hexagonal Li_4SnS_4 Solid Electrolyte. *Inorg. Chem.*, 2018, vol. 57, iss. 16, pp. 9925–9930. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01049>
8. Pilyugina Yu. A., Mishinkin V. Y., Kuzmina E. V., Li B. Q., Zhang Q., Kolosnitsyn V. S. The sulfide solid electrolyte synthesized via carbothermal reduction of lithium sulfate for solid-state lithium-sulfur batteries. *Inorg. Chem. Commun.*, 2025, vol. 174, art. 113926. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.113926>
9. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcichio A., Moliternia A., Rizzia R. QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW-COD. *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, vol. 48, iss. 2, pp. 598–603. <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>
10. Phuc N. H. H., Morikawa K., Mitsuhiro T., Muto H., Matsuda A. Synthesis of plate-like Li_3PS_4 solid electrolyte via liquid-phase shaking for all-solid-state lithium batteries. *Ionics*, 2017, vol. 23, iss. 8, pp. 2061–2067. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2035-8>

Поступила в редакцию 20.01.2025; одобрена после рецензирования 16.04.2025; принята к публикации 09.06.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 20.01.2025; approved after reviewing 16.04.2025; accepted for publication 09.06.2025; published 30.06.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 74–86

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 74–86

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-74-86>, EDN: TGGVBC

Научная статья

УДК 541.136:544.636

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ЕМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКИ MnO_2

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

Южный федеральный университет

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

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

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

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

Аннотация. Оксид марганца получали методом катодного электрохимического осаждения из растворов электролитов с добавками нитрата или сульфата натрия. Структурные характеристики и элементный состав образцов MnO_2 изучали методами энергодисперсионного микроанализа, ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Электрохимические характеристики электродов определяли методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и импедансной спектроскопии в 0.5 М растворе Na_2SO_4 . Установили зависимость структурных и емкостных свойств электродов MnO_2 от природы аниона в составе электролита для электрохимического осаждения. Высокие емкостные характеристики получили для образца MnO_2 , осажденного из электролита с добавкой сульфата натрия. При скорости развертки 5 мВ/с его удельная емкость составила 215 Ф/г.

Ключевые слова: электрохимический конденсатор, водный нейтральный электролит, диоксид марганца, удельная емкость

Благодарности. Авторы благодарят сотрудников центров коллективного пользования научным оборудованием «Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» и «Современная микроскопия» Южного федерального университета за проведение исследований структуры и элементного состава образцов.

Для цитирования: Чернявина В. В., Дышловая Я. А., Бережная А. Г. Влияние состава электролита катодного осаждения на морфологию и емкостные свойства пленки MnO_2 // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 74–86. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-74-86>, EDN: TGGVBC

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

Article

Influence of composition of cathodic deposition electrolyte on morphology and capacity properties of MnO_2 film

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

Southern Federal University

105/42 B. Sadovaya St., Rostov-on-Don 344006, Russia

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

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

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

Abstract. Manganese oxide was obtained by cathodic electrochemical deposition from the electrolyte solutions adding sodium nitrate or sulfate. The structural characteristics and the elemental composition of the MnO_2 samples were studied by energy dispersive microanalysis, IR spectroscopy, and transmission electron microscopy. The electrochemical characteristics of the electrodes were determined by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge

and impedance spectroscopy in 0.5M Na₂SO₄ solution. The dependence of the structural and capacitive properties of the MnO₂ electrodes on the anion nature in the electrolyte for electrochemical deposition was determined. High capacitance characteristics were obtained for the MnO₂ sample deposited from the electrolyte adding sodium sulfate. Its specific capacity was 215 F/g at the scanning speed of 5 mV/s.

Keywords: electrochemical capacitor, aqueous neutral electrolyte, manganese dioxide, specific capacity

Acknowledgments. The authors thank the centers for collective use of scientific equipment “Center for Research of Mineral Resources and the State of the Environment” and “Modern Microscopy” of the Southern Federal University for conducting studies of the structure and elemental composition of the samples.

For citation: Chernyavina V. V., Dyshlovaya Ya. A., Berezhnaya A. G. Influence of composition of cathodic deposition electrolyte on morphology and capacity properties of MnO₂ film. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 74–86 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-74-86>, EDN: TGGVBC

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

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические конденсаторы – это устройства для накопления энергии, которые обеспечивают более высокую плотность мощности по сравнению с батареями и более высокую плотность энергии по сравнению с обычными электростатическими конденсаторами. Они могут найти применение в качестве резервных или вспомогательных источников питания в электромобилях и других электронных устройствах с целью повышения мощности. В настоящее время внимание исследователей направлено на увеличение плотности энергии электрохимических конденсаторов. Поскольку плотность энергии пропорциональна удельной емкости (Ф/г) и квадрату рабочего напряжения, повышение энергопотребления может быть достигнуто за счет увеличения емкости электродных материалов и выбора электролитов. Суперконденсаторы на водных электролитах могут обеспечивать более высокую плотность мощности. Они безвредны для окружающей среды и не требуют безводной атмосферы для сборки элемента. Водные электролиты стабильны до напряжения 1.23 В. Если в устройстве использовать два электрода с различными рабочими диапазонами потенциалов и высоким перенапряжением по кислороду и водороду, можно увеличить максимальное рабочее напряжение водных электролитов [1, 2].

Оксиды переходных металлов (RuO₂, MnO₂, Co₃O₄, NiO) и электропроводящие

полимеры (полианилин, полипиррол, поли-тиофен) являются псевдоемкостными электродными материалами для электрохимических конденсаторов [3]. Среди них оксид марганца имеет относительно низкую стоимость и токсичность, а также высокую теоретическую емкость (1100–1370 Ф/г) по сравнению с другими оксидами переходных металлов [4, 5].

Хотя теоретическая удельная емкость MnO₂ составляет около 1370 Ф/г, следует отметить, что практическая удельная емкость составляет всего 150–250 Ф/г [5]. Небольшая практическая емкость связана с низкой электропроводностью и агрегацией частиц MnO₂. Она быстро снижается и при увеличении объема активного материала. В процессе накопления заряда может участвовать только поверхностный слой толщиной в десятки нанометров, что является основной причиной ограниченного проникновения заряда и приводит к уменьшению электрохимических характеристик устройств [6]. Использование тонких пленок MnO₂ позволяет ускорить протекание окислительно-восстановительных реакций на границе раздела электролит/активный материал и увеличить электрохимическую активность MnO₂. Тонкопленочные материалы получают различными методами, такими как напыление, химическое осаждение из газовой фазы и с помощью других сложных, дорогостоящих технологий [7]. В отличие от них электрохимическое осаждение давно используется в промышленности, является простым и экологически чистым ме-

тодом получения [8]. Электрохимический метод представляет собой одностадийный способ получения электродов оксида марганца с хорошей адгезией к коллектору тока без использования связующих веществ. Данный метод открывает возможность для крупномасштабного производства.

Наноструктурированный MnO_2 может быть получен катодным или анодным электрохимическим осаждением [9]. Многие исследования направлены на получение материалов MnO_2 методом анодного осаждения, в результате которого степень окисления металла растёт и образуются нерастворимые оксидные пленки [10–12]. Применение данного метода имеет ограничения, связанные с анодным окислением и растворением подложек. Эту проблему пытаются решить использованием метода катодного осаждения MnO_2 [13, 14]. Образование оксида марганца может происходить за счёт электролиза воды или протекания других окислительно-восстановительных реакций, приводящих к увеличению pH на границе раздела электрод/электролит и дальнейшему взаимодействию гидроксильных ионов с катионами Mn^{2+} [15].

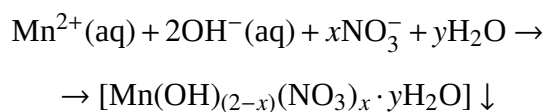
Электроосаждение MnO_2 на катоде можно проводить в гальваностатическом, потенциостатическом и импульсном режимах. В работе [14] исследовали влияние режима катодного осаждения на структурные, морфологические и емкостные свойства тонких пленок MnO_2 . Установили, что максимальная емкость, полученная при потенциодинамическом, потенциостатическом и гальваностатическом режимах, составила 237, 196 и 184 Ф/г соответственно.

Использование тонких плёночных электродов ограничено небольшим количеством наносимого активного материала. Получение наноструктурированных пористых плёнок оксида марганца позволяет увеличить емкостные характеристики электрода даже при небольшой массе активного материала. Поскольку псевдоемкостные свойства оксида марганца зависят от морфологии поверхности, то возникает

необходимость в дополнительном изучении и оптимизации процесса получения пленок из разных электролитов. Изменение параметров осаждения (потенциала, концентрации электролита, времени и др.) позволяет контролировать морфологию поверхности электродов и получать пористые плёнки с разными емкостными характеристиками [16].

Существует много типов MnO_2 , структурные каркасы которых состоят из субъединиц октаэдра MnO_6 , имеющих общие вершины и ребра. Объединение блоков MnO_6 позволяет создавать одно-, двух- или трехмерные 1D, 2D или 3D-туннели. Различные структуры можно было бы описать по размеру их туннеля, определяемому числом октаэдрических субъединиц. Туннели могут быть заполнены молекулами воды или катионами Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ba^{2+} [17, 18]. Емкостные свойства MnO_2 будут зависеть как от его структурных характеристик, так и природы водного электролита. Размеры катиона и аниона существенно влияют на электрохимические характеристики MnO_2 [18].

Несмотря на большое количество исследований материалов на основе оксида марганца, полученных методом электрохимического осаждения, остается необходимость в изучении влияния состава электролита осаждения на структуру MnO_2 и его емкостные свойства. Известно о предварительном внедрении катионов в материалы при получении [19, 20]. Катодное осаждение включает в себя электрохимические и химические процессы. Анионы электролита могут влиять на формирование структуры материалов за счёт протекания химической реакции, которая сопровождается их интеркаляцией в гидроксидную структуру [21]:



Целью данной работы являлось исследование зависимости структуры и емкост-

ных характеристик плёнок оксида марганца, полученных методом катодного осаждения из электролитов разного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксид марганца получали методом катодного осаждения на никелевые электроды. Электрохимическое осаждение проводили при потенциале -1.0 В из растворов:

№ варианта	Концентрация солей, М		
	MnSO ₄	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
I	0.02	0.1	–
II	0.02	–	0.05
III	0.01	0.05	–
IV	0.04	0.2	–

Время осаждения составляло 15–90 мин. Массу материала MnO₂ определяли гравиметрическим методом.

Средние массы образцов, полученных из электролитов I, III и IV при времени электрохимического осаждения 30 мин, составляли 0.00022 ± 0.00002 , 0.00020 ± 0.000017 и 0.00021 ± 0.000019 граммов соответственно. Для MnO₂, осажденного из раствора II в течение 30 мин, средняя масса равна 0.00022 ± 0.00002 грамма.

Исследование элементного состава образцов выполнено на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (Tescan, Чехия) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (детектор Silicon Drift).

Структуру образцов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа марки TescnaiG2 BioTwin (США).

Регистрация ИК-спектров осуществлялась на спектрометре Bruker Vertex 70 (Bruker, США) в геометрии ATR (Attenuated total reflectance) с использованием DTGS-детектора и приставки Bruker Platinum ATR. Спектры получены в диапазоне от 4000 до 200 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и 64 сканированиями, образец сравнения – воздух.

Регистрацию спектров комбинационного рассеяния проводили с использованием микроскопа/спектрометра EnSpectr

R532 (Enhanced Spectrometry Inc., Meridian, США), оборудованного лазером с длиной волны 532 нм. Использовали объектив $\times 20$, время экспозиции 2000 (в мс) и количество повторных измерений 25 (раз). Рамановский сдвиг измеряли в интервале 4100–150 см⁻¹ с шагом 2.77 см⁻¹. Обработку осуществляли с помощью программы Origin 9.0 (OriginLab Corporation, США).

Электрохимические измерения проводили на импульсном потенциостат-гальваностате «Р-40Х» (Electrochemical Instruments, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке в 0.5 М растворе Na₂SO₄. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, противозатродом служил стеклоглерод.

По цикловольтамперограммам рассчитывали удельную емкость:

$$C_{уд} = \frac{1}{mv(E_k - E_n)} \int_{E_n}^{E_k} I(E) dE,$$

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

Расчет удельной емкости по гальваностатическому методу заряда-разряда проводили по формуле

$$C_{уд} = \frac{I\Delta\tau}{\Delta E m},$$

где I , $\Delta\tau$, ΔE – ток, время заряда/разряда, и интервал напряжений соответственно.

Импедансные измерения проводили на импедансметре (Electrochemical Instruments, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами в интервале частот от 50 МГц до 500 кГц при потенциале 0 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение параметров электрохимического осаждения позволяет контролировать морфологию и микроструктуру поверхности материалов. В связи с этим на первом

этапе исследовали емкостные свойства образцов MnO_2 , полученных из электролитов I, III и IV в зависимости от времени электроосаждения.

В таблице приведены значения удельной емкости электродов из оксида марганца, рассчитанные по результатам метода циклической вольтамперометрии. Были исследованы емкостные свойства электродов MnO_2 , полученные при потенциале осаждения $E = -1.0$ В и времени 15, 30, 60 и 90 мин из электролитов I, III и IV. Циклические кривые снимали в 0.5 М растворе Na_2SO_4 .

Результаты электрохимических исследований показывают, что электроды MnO_2 , полученные при времени электроосаждения $\tau = 30$ мин из раствора I имеют самые высокие емкостные характеристики. Возможно, при $\tau > 30$ мин образуются более плотные слои диоксида марганца, что приводит к возникновению диффузионных ограничений и уменьшению удельной емкости электродов, полученных при электроосаждении из всех электролитов.

На рис. 1 представлены вольтамперные кривые, снятые при скорости развертки 10 мВ/с для образцов, осажденных из растворов I, III и IV и времени 30 мин.

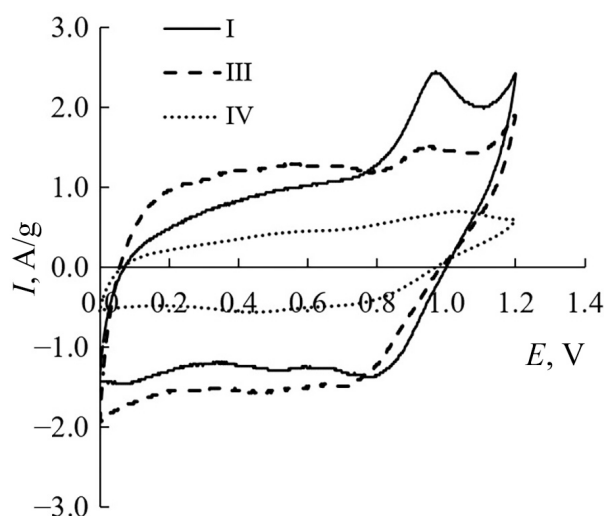


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые, снятые при $v = 10$ мВ/с в 0.5 М Na_2SO_4 для пленочных электродов MnO_2 , полученных на Ni электроде в растворах I, III и IV при $E = -1.0$ В и времени 30 мин

Fig. 1. Cyclic current voltage curves taken at $v = 10$ mV/s in 0.5 M Na_2SO_4 for MnO_2 film electrodes obtained on the Ni electrode in solutions I, III, and IV at $E = -1.0$ V and the time of 30 minutes

На кривой для пленки MnO_2 , полученной из раствора I, наблюдается интенсивный пик, связанный с протеканием фарадеевских реакций, что может свидетельствовать о формировании структуры, оптималь-

Удельная емкость $C_{\text{уд}}$ (Ф/г) электродов, полученных из электролитов I, III и IV при $E = -1.0$ В и τ (мин) в зависимости v , мВ/с (погрешность значений удельной емкости составляет $\pm 10\%$)

Table. The specific capacitance (F/g) of the electrodes obtained from electrolytes I, III and IV at $E = -1.0$ V and τ (min) as a function of v , mV/s (the error in the specific capacity values being $\pm 10\%$)

τ , мин	Удельная емкость $C_{\text{уд}}$ (Ф/г) при скорости развертки потенциала, v , мВ/с				
	5	10	25	50	100
III – 0.01 М MnSO_4 + 0.05 М NaNO_3					
30	137	121	102	92	80
60	107	95	84	77	66
90	85	74	64	57	50
I – 0.02 М MnSO_4 + 0.1 М NaNO_3					
15	83	71	57	46	42
30	156	124	99	85	78
45	127	107	89	77	66
IV – 0.04 М MnSO_4 + 0.2 М NaNO_3					
15	87	71	59	51	42
30	68	45	33	30	23

ной для внедрения катионов натрия. Вид кривых для образцов, полученных из растворов III и IV, свидетельствует о накоплении заряда преимущественно за счет поверхностных процессов.

Таким образом, опытным путём установили параметры осаждения для получения образцов MnO_2 с равномерными осадками и высокими ёмкостными свойствами. В дальнейшем проводили осаждение MnO_2 при $E = -1.0$ В и $\tau = 30$ мин из растворов I, II и подробно исследовали его свойства.

Для уточнения механизма роста плёнок снимали циклические кривые на Ni подложке в диапазоне от 0 до -1.2 В при скорости 5 мВ/с в растворах I – $0.02\text{M MnSO}_4 + 0.1\text{M NaNO}_3$ и II – $0.02\text{M MnSO}_4 + 0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$ (рис. 2).

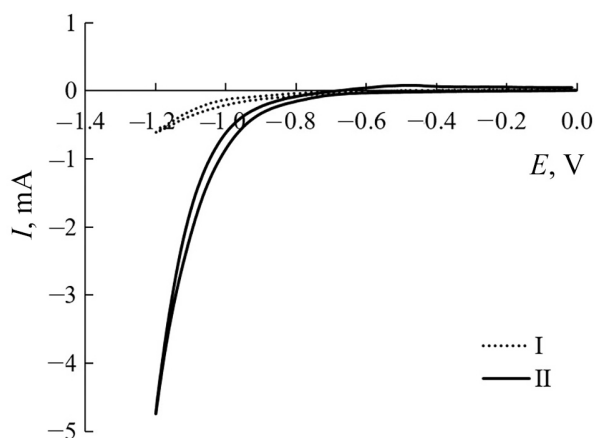
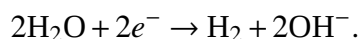


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые, полученные на Ni электроде в растворах I – $0.02\text{M MnSO}_4 + 0.1\text{M NaNO}_3$ и II – $0.02\text{M MnSO}_4 + 0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$ при скорости развёртки 5 мВ/с

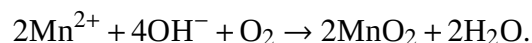
Fig. 2. Cyclic current voltage curves obtained on the Ni electrode in the solutions of I – $0.02\text{M MnSO}_4 + 0.1\text{M NaNO}_3$ and II – $0.02\text{M MnSO}_4 + 0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$ at the sweep rate of 5 mV/s

Значительный рост катодного тока при $E < -1.0$ В связан с протеканием реакции



Процесс получения пленки оксида марганца включает электрохимическую и химическую стадии. При протекании электрического тока через электролит, содержащий MnSO_4 , водород из молекул

воды восстанавливается на электроде, что сопровождается образованием гидроксид-ионов у его поверхности. Образование OH^- приводит к росту pH в прикатодном пространстве и осаждению MnO_2 на поверхности электрода по уравнению реакции



Выделение водорода способствует формированию мезопористой структуры оксида марганца [22].

Зависимость плотности тока от времени при $E = -1.0$ В в процессе электрохимического осаждения плёнки диоксида марганца показана на рис. 3.

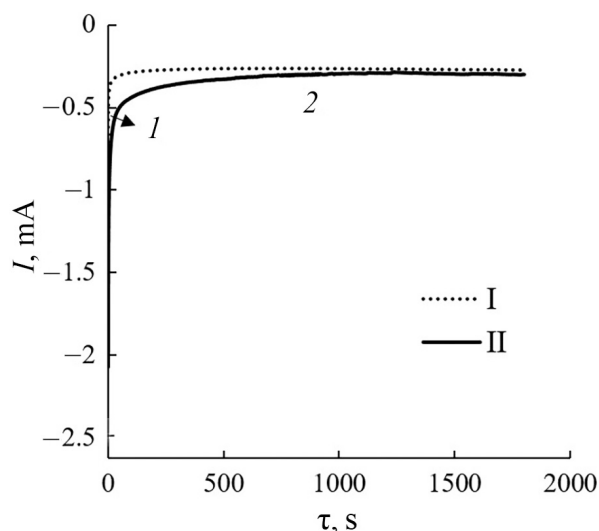


Рис. 3. Зависимости плотности тока от τ , полученные при $E = -1.0$ В в процессе электрохимического осаждения MnO_2 из растворов I и II

Fig. 3. The dependences of the current density on τ , obtained at $E = -1.0$ V during the electrochemical deposition of MnO_2 from solutions I and II

Переходные процессы состоят из двух характерных областей. Ток существенно уменьшается со временем в области 1, в которой происходит процесс переноса электрона. В области 2 наблюдается постоянный ток вследствие роста кристаллов MnO_2 [23, 24].

Образцы MnO_2 исследовали методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. На рис. 4, а показаны

ИК-спектры плёнок MnO_2 в широком диапазоне волновых чисел $0\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Широкие полосы, составляющая около 3324 и 3366 см^{-1} , полученные для плёнок MnO_2 из растворов I и II соответственно, обусловлены колебаниями при растяжении О-Н. Положение пиков при 1633 , 1423 и 1110 см^{-1} соответствует изгибным колебаниям О-Н в сочетании с атомами марганца (рис. 4, а) [25, 26]. Пики, расположенные около 517 и 487 см^{-1} для плёнок MnO_2 из растворов I и II соответственно, относятся к колебаниям Мп-О в октаэдрических единицах MnO_6 [26, 27].

Три основных рамановских пика MnO_2 наблюдаются при 501 , 583 и 638 см^{-1} и 507 , 554 , 638 см^{-1} для плёнок MnO_2 , полученных из растворов I и II соответственно (рис. 4, б). Пики при 638 см^{-1} и $501\text{--}507\text{ см}^{-1}$ связаны с симметричными растягивающими колебаниями Мп-О в MnO_6 . Положение пиков при $554\text{--}583\text{ см}^{-1}$ обычно объясняется колебаниями

растяжения Мп-О в базисной плоскости листов MnO_6 [28].

Для изучения элементного состава проводили EDX исследование поверхности. Спектры EDX показывают присутствие элементов Мп, Na, Ni, О на поверхности электродов (рис. 5).

Результаты ПЭМ исследования показали, что образцы MnO_2 представляют собой совокупность частиц, близких к сферической форме (рис. 6). Пленка диоксида марганца, осажденная из раствора I, состоит из наночастиц с размерами $13\text{--}35\text{ нм}$, которые при срастании образуют мезопористую структуру. Доля частиц с размерами $13\text{--}18$, $18\text{--}22$ и $22\text{--}35\text{ нм}$ составляет 25 , 55 и 20% соответственно (рис. 6 (I)). Образец оксида марганца, осажденный из раствора II, представляет собой частицы, близкие к сферической форме с размерами около $250\text{--}280\text{ нм}$ (рис. 6 (II)).

На рис. 7, а показаны циклические вольтамперограммы для электродов MnO_2 при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с .

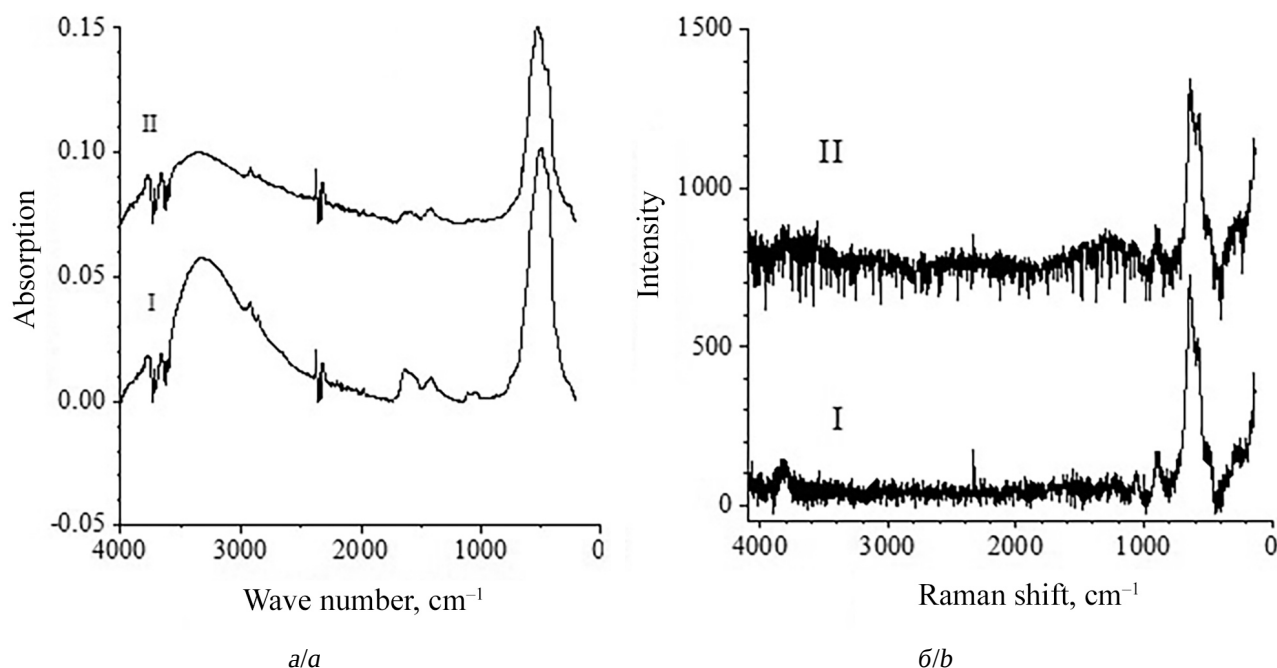


Рис. 4. Спектры пленок оксида марганца, полученных из электролита I и II: а – инфракрасные спектры, б – спектры комбинационного рассеяния

Fig. 4. Spectra of manganese oxide films obtained from electrolyte I and II: а – infrared spectra, б – Raman spectra

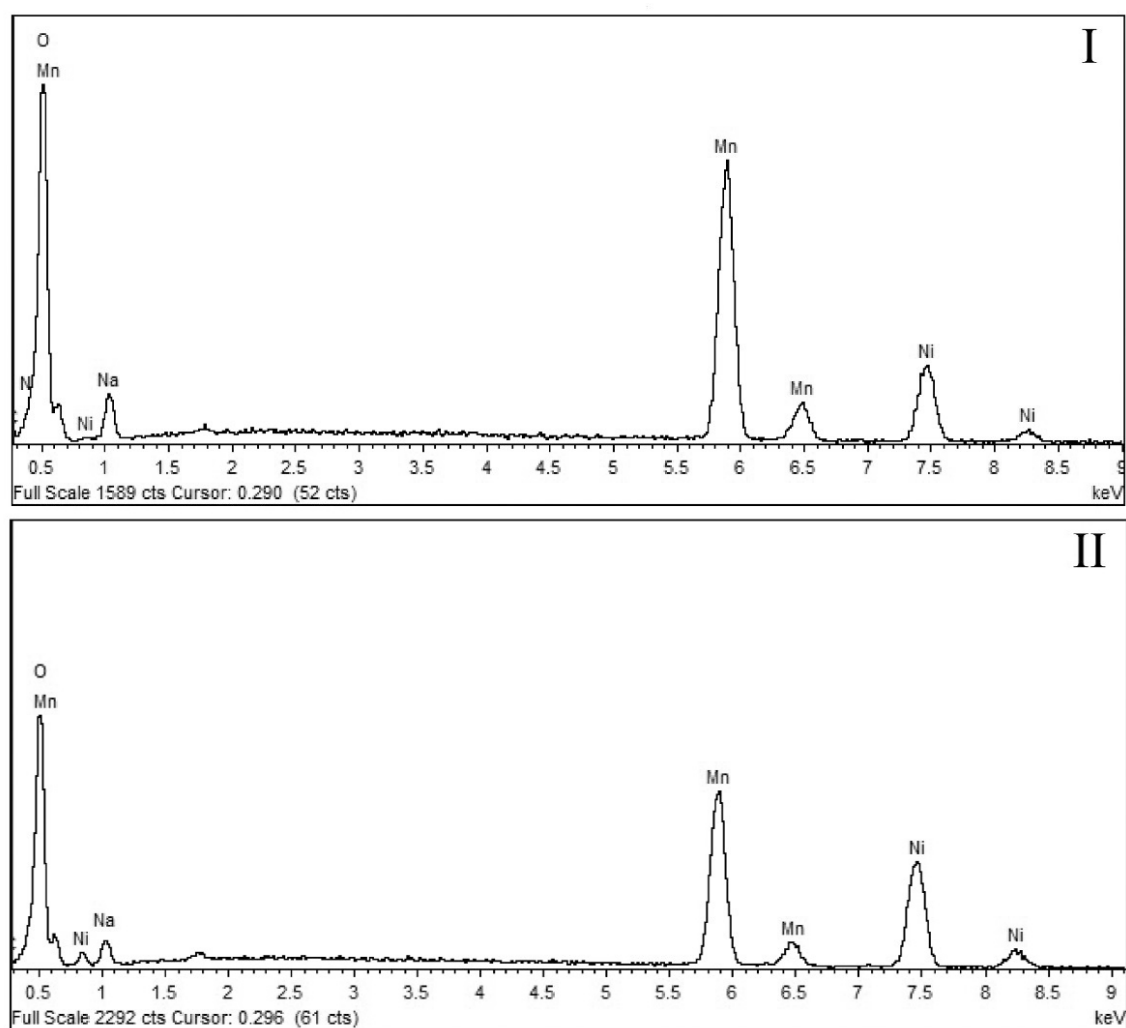


Рис. 5. EDX спектры электродов MnO₂, полученных электроосаждением из растворов I и II
 Fig. 5. EDX spectra of the MnO₂ electrodes obtained by electrodeposition from solutions I and II

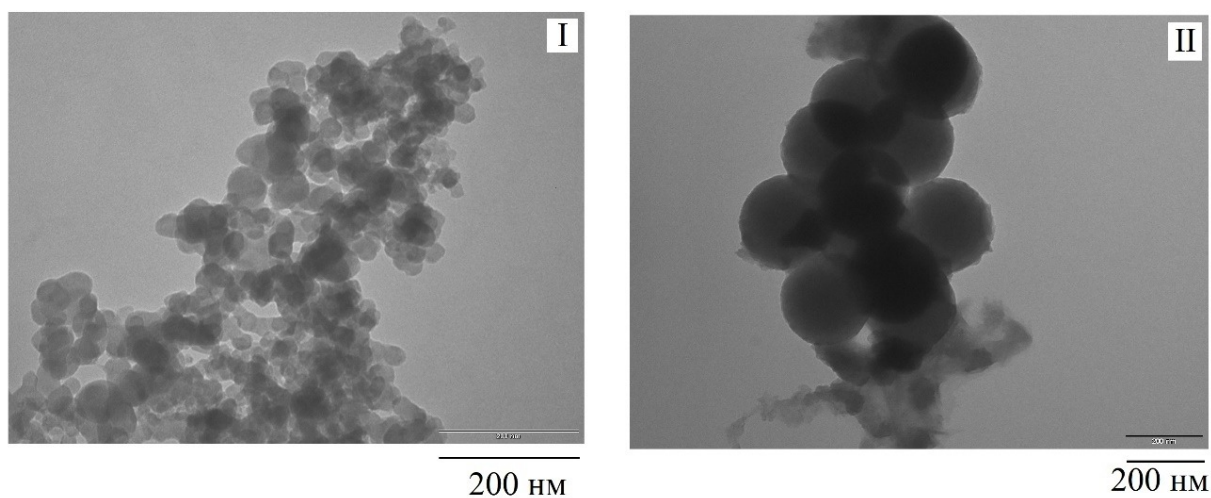
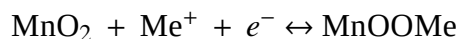


Рис. 6. ПЭМ-микрофотографии электродов MnO₂, полученных электроосаждением из растворов I и II
 Fig. 6. TEM-micrographs of the MnO₂ electrodes obtained by electrodeposition from solutions I and II

На кривых наблюдаются окислительно-восстановительные пики, связанные с протеканием электрохимического процесса по уравнению (рис. 7, а) [29, 30]



Для оксида марганца, полученного из растворов I и II, значения удельной емкости при $v = 5 \text{ мВ/с}$ равны 156 и 215 Ф/г соответственно. При увеличении скорости развёртки значения $C_{\text{уд}}$ уменьшаются для всех образцов, что связано с диффузионными ограничениями. При $v = 100 \text{ мВ/с}$ удельная емкость для MnO_2 , осажденного из растворов I и II, составляет 78 и 114 Ф/г соответственно. Разница в значениях удельной емкости обусловлена различной морфологией и структурой материалов. По всей видимости, в процессе электрохимического осаждения из раствора II с добавкой сульфата натрия образуется оксид марганца с пористой структурой, оптимальной для внедрения катионов натрия в ходе накопления заряда. Анализ результатов метода ПЭМ по-

казал существенные отличия в размерах частиц исследуемых образцов MnO_2 .

При электроосаждении оксида марганца из раствора I образуется более плотная мезопористая структура с меньшим размером наночастиц по сравнению с частицами, образующимися в процессе получения MnO_2 из раствора II с добавкой Na_2SO_4 . Это ограничивает проникновение катионов Na^+ в материал электрода, поэтому накопление заряда происходит в основном за счёт протекания поверхностных электрохимических процессов.

Кинетические параметры плёнки анализируются путём определения значений b по формуле [31]

$$i = av^b,$$

где $i_{\text{ср}}$ – средний удельный ток (А/г), v – скорость развёртки потенциала, a и b – переменные значения. Для определения b данное уравнение приводим к линейному виду:

$$\log i = \log a + b \log v.$$

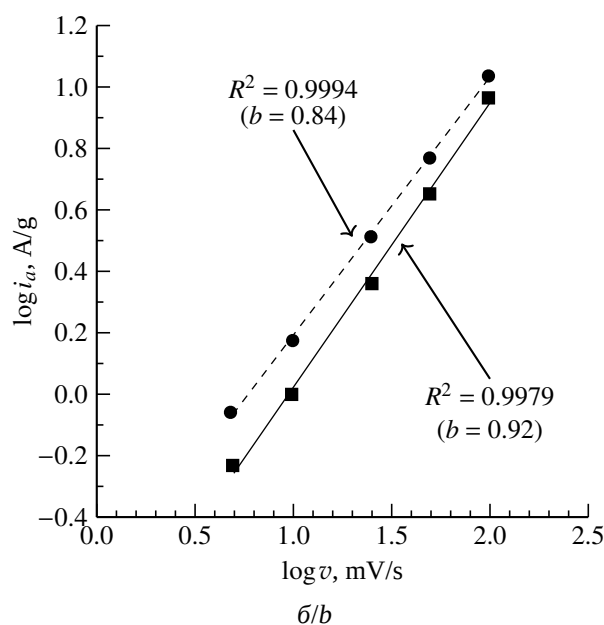
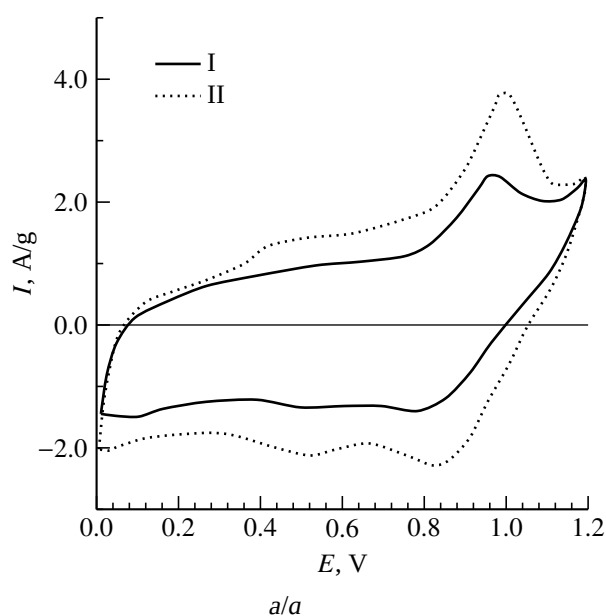


Рис. 7. Циклические вольтамперные кривые, снятые при $v = 5 \text{ мВ/с}$ в 0.5 М растворе Na_2SO_4 (а) и зависимости $\log i_a$ от $\log v$ для пленочных электродов MnO_2 , полученных из растворов I и II (б)

Fig. 7. Cyclic current voltage curves taken at $v = 5 \text{ мВ/с}$ in 0.5 М solution of Na_2SO_4 (а) and the dependence of $\log i_a$ on $\log v$ for the MnO_2 film electrodes obtained from solutions I and II (б)

Если $b = 0.5$, то механизм накопления заряда контролируется диффузией и активный материал можно характеризовать как электрод аккумуляторного типа. В случае $b = 1$ для материала характерно псевдоёмкостное поведение, связанное с протеканием фарадеевских реакций на поверхности электрода. Значения b между 0.5 и 1 указывают на смешанный механизм накопления заряда.

Зависимость логарифма средних значений анодного тока от логарифма скорости развёртки потенциала представлена на рис. 7, б. Видно, что в диапазоне скоростей развёртки от 5 до 100 мВ/с наклоны зависимости $\log i_a$ от $\log v$ находятся в пределах $0.5 < b < 1$ и близки к 1. Для образцов, полученных из растворов I и II, значения b составляют 0.92 и 0.84, что указывает на смешанный механизм накопления заряда с преимущественным ёмкостным вкладом (см. рис. 7, б). Меньшее значение b для MnO_2 , осажденного из раствора II, может свидетельствовать о лучшем проникновении катионов Na^+ в материал электрода и большем диффузионном вкладе в накоплении заряда по сравнению с MnO_2 , полученном из раствора I.

Для количественной оценки ёмкостного и фарадеевского вкладов в общую ёмкость использовали уравнение

$$i_a(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2},$$

где k_1 и k_2 – ёмкостная и фарадеевская константы. Данные константы находят, построив зависимости $i_a \cdot v^{1/2}$ от $v^{1/2}$ [32] (рис. 8, а). При низкой скорости развёртки $v = 5$ мВ/с для образца, полученного из раствора I с добавкой NaNO_3 , преобладает ёмкостный вклад (79%) (рис. 8, б). С увеличением скорости развёртки до 100 мВ/с доля ёмкостного вклада у этого материала увеличивается до 95%. Для MnO_2 , полученного из раствора II с добавкой Na_2SO_4 , при $v = 5$ мВ/с ёмкостный вклад составляет 51%. Эти результаты подтверждают вышепредставленные данные. Большее значение доли фарадеевского вклада 49% при

$v = 5$ мВ/с для электрода, полученного из раствора II, по сравнению с другим образцом MnO_2 , свидетельствует о большей проникающей способности ионов в материал электрода (рис. 8 б).

Гальваностатические кривые заряда-разряда для электродов MnO_2 при токе заряда-разряда 1 мА представлены на рис. 9, а.

Симметричность кривых указывает на хорошую электрохимическую обратимость процесса заряда-разряда. Удельная ёмкость, рассчитанная по результатам гальваностатического метода заряда-разряда для электродов MnO_2 , полученных из растворов I и II при токе $I = 0.1$ мА составляет 180 и 149 Ф/г. С ростом тока заряда-разряда $C_{\text{уд}}$ уменьшалась для всех образцов 2. При $I = 1$ мА удельная ёмкость для MnO_2 , полученного из растворов I и II, составляла 92 и 110 Ф/г соответственно.

Графики Найквиста для электродов MnO_2 представлены на рис. 9, б. Все измеренные спектры импеданса состоят из полукруга в области средних и высоких частот и линейной области при низких частотах. Линия в области низких частот для MnO_2 , полученного из раствора II с добавкой сульфата натрия, практически вертикальна, что свидетельствует о хорошем ёмкостном поведении материала.

Экспериментальные данные обрабатывали при помощи эквивалентной схемы, которая включает СРЕ1 – элемент постоянного сдвига фаз, эквивалентное последовательное сопротивление электролита R_1 , сопротивление переноса заряда R_2 , сопротивление Варбурга W (рис. 9, б).

Для плёнок MnO_2 получено одинаковое значение $R_1 = 146.9$ Ом. Сопротивление переноса заряда R_2 для MnO_2 , осажденного из растворов I и II, составляет 23.4 и 9.1 Ом. Меньшее значение R_2 свидетельствует о быстром переносе заряда на границе раздела материал электрода/электролит и протекании электрохимического процесса с наибольшей скоростью.

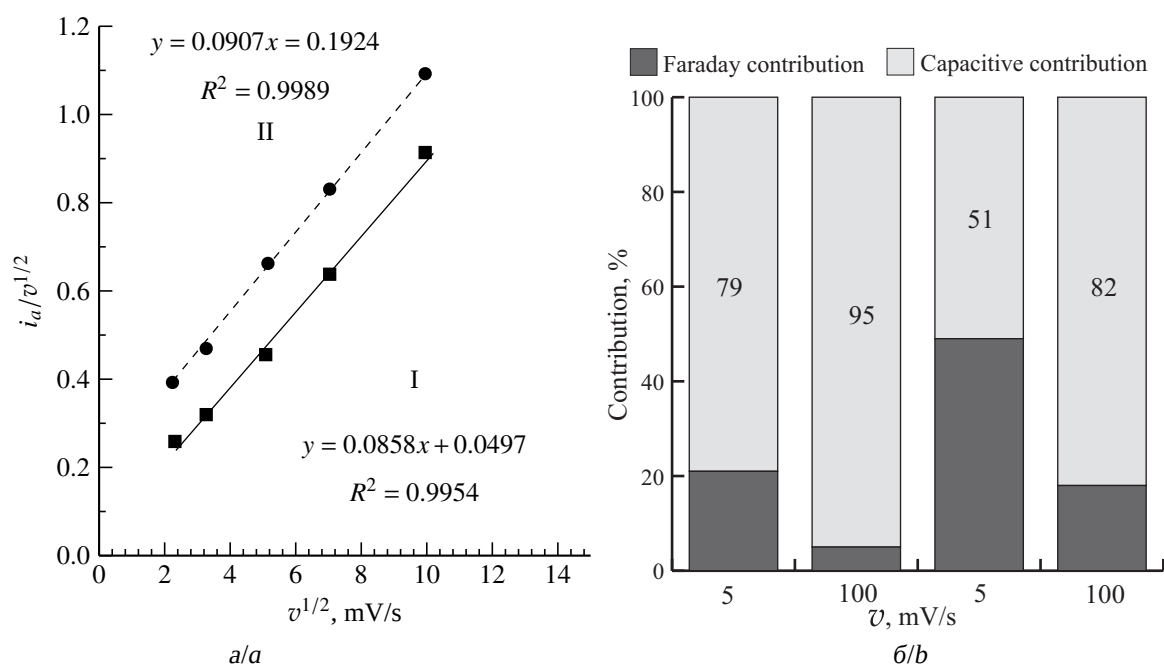


Рис. 8. Зависимость $v^{1/2}$ от $i_a \cdot v^{-1/2}$ для анализа ЦВА по методу [32] (а) и изменение емкостного и фарадеевского вклада при $v = 5$ мВ/с и $v = 100$ мВ/с для пленочных электродов MnO_2 , полученных электроосаждением из растворов I и II (б)

Fig. 8. The dependence of $v^{1/2}$ on $i_a \cdot v^{-1/2}$ for the CV analysis according to the method [32] (a) and the change in the capacitive and faraday contributions at $v = 5$ mV/s and $v = 100$ mV/s for MnO_2 film electrodes obtained by electrodeposition from solutions I and II (b)

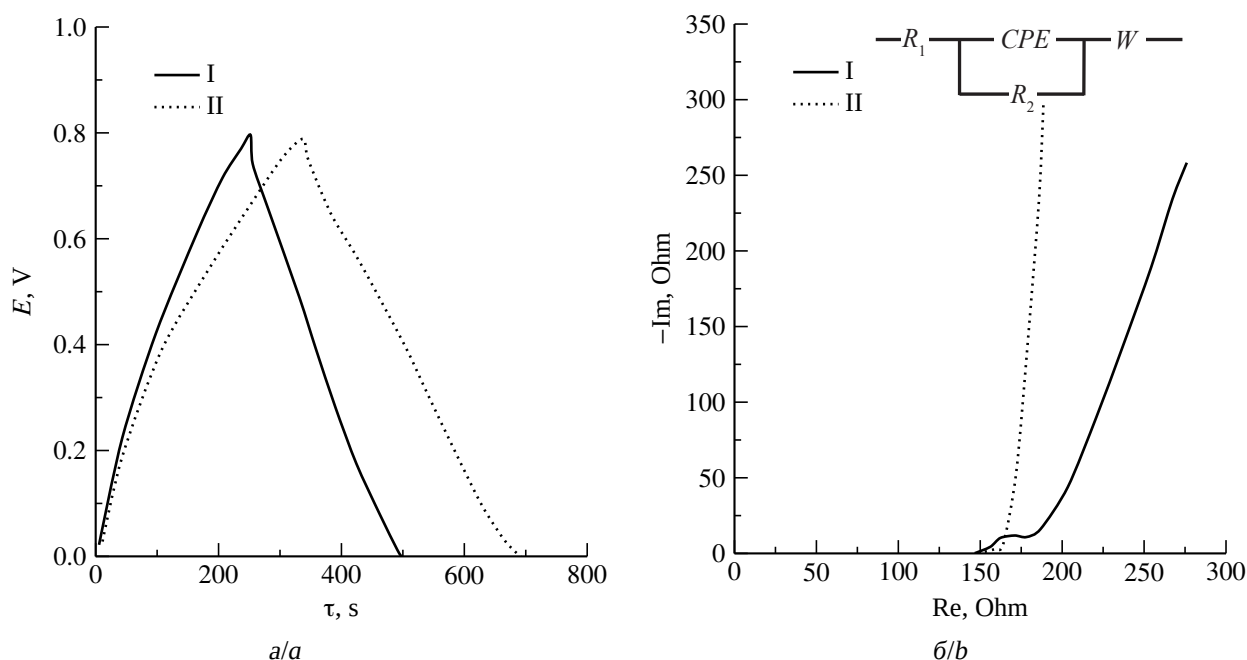


Рис. 9. Гальваностатические заряд-разрядные кривые ($I_{3/p} = 0.1$ мА) (а) и спектры импеданса для электродов MnO_2 (полученных из раствора I и II) (б), снятые в 0.5 М Na_2SO_4

Fig. 9. Galvanostatic charge-discharge curves ($I_{\text{charge/discharge}} = 0.1$ mA) (a) and impedance spectra for MnO_2 electrodes (obtained from solution I and II) (b) taken in 0.5 M Na_2SO_4

ВЫВОДЫ

1. Структурные и емкостные свойства электродов MnO_2 зависят от природы аниона в составе электролита для электрохимического осаждения.

2. Введение нитрата натрия в раствор осаждения способствует образованию плотной мезопористой структуры MnO_2 с размером наночастиц 13–35 нм, которая ограничивает проникновение катионов в материал.

3. В растворе с добавкой сульфата натрия формируется пористая структура ок-

сида марганца, более доступная для внедрения катиона Na^+ по сравнению с электролитом, содержащим нитрат натрия.

4. При небольших скоростях развертки потенциала диффузионный вклад в накопление заряда выше у электрода, осажденного из электролита с добавкой сульфата натрия.

5. Значения удельной емкости электродов из оксида марганца, осажденных из электролитов с добавками нитрата и сульфата натрия, при $v = 5$ мВ/с равны 156 и 215 Ф/г соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York, Kluwer Academic/Plenum Press, 1999. 698 p.
2. Wang G., Fu L., Zhao N., Yang L., Wu Y., Wu H. An Aqueous Rechargeable Lithium Battery with Good Cycling Performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, vol. 46, pp. 295–297. <https://doi.org/10.1002/anie.200603699>
3. Tran C. C. H., Santos-Peña J., Damas C. Electrodeposited manganese oxide supercapacitor microelectrodes with enhanced performance in neutral aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2019, vol. 335. art. 135564. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135564>
4. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Charge Storage Mechanism of MnO_2 Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chemistry of Materials*, 2004, vol. 16, pp. 3184–3190. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>
5. Wei W., Cui X., Chen W., Ivey D. G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, no. 3, pp. 1697–1721. <https://doi.org/10.1039/C0CS00127A>
6. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, no. 2, pp. 797–828. <https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>
7. Beidaghi M., Gogotsi Y. Capacitive energy storage in micro-scale devices: Recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors. *Energy Environmental Science*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 867–884. <https://doi.org/10.1039/C3EE43526A>
8. Zhang H., Cao G., Wang Z., Yang Y., Shi Z., Gu Z. Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, no. 9, pp. 2664–2668. <https://doi.org/10.1021/nl800925j>
9. Therese G. H. A., Kamath P. V. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. *Chemistry of Materials*, 2000, vol. 12, no. 5, pp. 1195–1204. <https://doi.org/10.1021/cm990447a>
10. Babakhani B., Ivey D. G. Anodic deposition of manganese oxide electrodes with rod-like structures for application as electrochemical capacitors. *J. Power Sources*, vol. 195, no. 7, pp. 2110–2117. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.045>
11. Chou S., Cheng F., Chen J. Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured $\gamma\text{-MnO}_2$ films. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, iss. 1, pp. 727–734. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.033>
12. Hu C.-C., Tsou T.-W. Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition. *Electrochem. Commun.*, 2002, vol. 4, pp. 105–109. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00285-5](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00285-5)
13. Yousefi T., Golikand A. N., Hossein Mashhadizadeh M., Aghazadeh M. Facile synthesis of $\alpha\text{-MnO}_2$ one-dimensional (1D) nanostructure and energy storage ability studies. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, vol. 190, pp. 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.062>
14. Dubal D. P., Dhawale D. S., Gujar T. P., Lokhande C. D. Effect of different modes of electrodeposition on supercapacitive properties of MnO_2 thin films. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, no. 8, pp. 3378–3382. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.028>
15. Therese G. H. A., Kamath P. V. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. *Chemistry of Materials*, 2000, vol. 12, no. 5, pp. 1195–1204. <https://doi.org/10.1021/cm990447a>
16. Lei Y., Daffos B., Taberna P. L., Simon P., Favier F. MnO_2 -coated Ni nanorods: Enhanced high rate behavior in pseudo-capacitive supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, iss. 25, pp. 7454–7459. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.012>

17. Brousse T., Toupin M., Dugas R., Athouël L., Crosnier O., Bélanger D. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, vol. 153, no. 1, pp. A2171–A2180. <https://doi.org/10.1149/1.2352197>
18. Coustan L., Lannelongue P., Arcidiacono P., Favier F. Faradaic contributions in the supercapacitive charge storage mechanisms of manganese dioxides. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 206, pp. 479–489. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.212>
19. Radhiyah A. A., Izan Izwan M., Baiju V., Kwok Feng C., Jamil I., Jose R. Doubling of electrochemical parameters via the pre-intercalation of Na⁺ in layered MnO₂ nanoflakes compared to α-MnO₂ nanorods. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 13, pp. 9667–9673. <https://doi.org/10.1039/c4ra15536j>
20. Chen P.-Y., Adomkevicius A., Lu Y.-T., Lin S.-C., Tu Y.-H., Hu C.-C. The Ultrahigh-Rate Performance of Alkali Ion-Pre-Intercalated Manganese Oxides in Aqueous Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄ and MgSO₄ Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, vol. 166, no. 10, pp. A1875–A1883. <https://doi.org/10.1149/2.0631910jes>
21. Aghazadeh M., Hosseinfard M., Sabour B., Dalvand S. Pulse electrochemical synthesis of capsule-like nanostructures of Co₃O₄ and investigation of their capacitive performance. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 287, pp. 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.114>
22. Li G.-R., Feng Z.-P., Ou Y.-N., Wu D., Fu R., Tong Y.-X. Mesoporous MnO₂/Carbon Aerogel Composites as Promising Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors. *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 4, pp. 2209–2213. <https://doi.org/10.1021/la903947c>
23. Devaraj S., Munichandraiah N. The Effect of Nonionic Surfactant Triton X-100 During Electrochemical Deposition of MnO₂ on Its Capacitance Properties. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 1, pp. 901–909. <https://doi.org/10.1149/1.2759618>
24. Lefebvre M. C., Conway B. E. Nucleation and Morphologies in the Process of Electrocrystallization of Aluminium on Smooth Gold and Glassy-Carbon Substrates. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 480, pp. 46–58. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00444-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00444-1)
25. Julien C. M., Massot M., Poinssignon C. Lattice Vibrations of Manganese Oxides – Part 1. Periodic Structures. *Spectrochimica Acta Part: A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, vol. 60, no. 3, pp. 689–700. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00279-8)
26. Dubal D. P., Kim W. B., Lokhande C. D. Surfactant Assisted Electrodeposition of MnO₂ Thin Films: Improved Supercapacitive Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no. 41, pp. 10050–10054. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.029>
27. Aghazadeh M., Asadi M., Maragheh M. G., Ganjali M. R., Norouzi P., Faridbod F. Facile preparation of MnO₂ nanorods and evaluation of their supercapacitive characteristics. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 364, pp. 726–731. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.227>
28. Nam K.-W., Kim K.-B. Manganese Oxide Film Electrodes Prepared by Electrostatic Spray Deposition for Electrochemical Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, vol. 153, no. 1, pp. 81–88. <https://doi.org/10.1149/1.2131821>
29. Kuo S. L., Wu N. L. Investigation of Pseudocapacitive Charge-Storage Reaction of MnO₂·nH₂O Supercapacitors in Aqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, pp. 1317–1324. <https://doi.org/10.1149/1.2197667>
30. Ragupathy P., Vasani H. N., Munichandraiah N. Synthesis and Characterization of Nano-MnO₂ for Electrochemical Supercapacitor Studies. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, pp. 34–40. <https://doi.org/10.1149/1.2800163>
31. Augustyn V., Come J., Lowe M. A., Kim J. W., Taberna P.-L., Tolbert S. H., Abruña H. D., Simon P., Dunn B. High-Rate Electrochemical Energy Storage Through Li⁺ Intercalation Pseudocapacitance. *Nature Materials*, 2013, vol. 12, no. 6, pp. 518–522. <https://doi.org/10.1038/nmat3601>
32. Mahdi F., Javanbakht M., Shahrokhian S. In-situ pulse electrodeposition of manganese dioxide/reduced graphene oxide nanocomposite for high-energy supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 2022, vol. 46, art. 103802. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103802>

Поступила в редакцию 05.02.2025; одобрена после рецензирования 31.03.2025;
 принята к публикации 09.06.2025; опубликована 30.06.2025
 The article was submitted 05.02.2025; approved after reviewing 31.03.2025;
 accepted for publication 09.06.2025; published 30.06.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 87–94

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 87–94

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-87-94>, EDN: THXQSO

Научная статья

УДК 544.653.3

ГАЛЬВАНО-, ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

С. В. Брудник[✉], А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева, А. А. Алфёров

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.

Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

Брудник Сергей Витальевич, инженер-исследователь Физико-технического института, sergraboch@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7093-6494>

Яковлев Андрей Васильевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химии и химической технологии материалов, aw_71@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>

Яковлева Елена Владимировна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры экологии и техносферной безопасности, elenayakovleva1977@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8489-9804>

Алфёров Андрей Алексеевич, студент Физико-технического института, andrey_080202@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2610-9365>

Аннотация. Приведены результаты исследования электрохимического восстановления многослойного оксида графена при гальваностатическом и потенциостатическом режиме, показана возможность использования щелочного электролита КОН с концентрацией 0.01 М. Идентификация электрохимически восстановленного оксида графена проводилась методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье и ИК-КР спектроскопией. На основе анализа ИК-КР спектров установлено увеличение общей дефектности, снижение концентрации кислородсодержащих групп и уменьшение размера кристаллита оксида графена.

Ключевые слова: оксид графена, многослойный оксид графена, электрохимический синтез, электрохимическое восстановление, щелочной электролит

Для цитирования: Брудник С. В., Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Алфёров А. А. Гальвано-, потенциостатическое восстановление многослойного оксида графена в щелочном электролите // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 87–94. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-87-94>, EDN: THXQSO

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

Article

Galvanostatic and potentiostatic reduction of multilayer graphene oxide in alkaline electrolyte

S. V. Brudnik[✉], A. V. Yakovlev, E. V. Yakovleva, A. A. Alferov

Yuri Gagarin Saratov State Technical University

77 Polytekhnicheskaya St., 410054 Saratov, Russia

Sergei V. Brudnik, sergrabudnik@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7093-6494>

Andrei V. Yakovlev, aw_71@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>

Elena V. Yakovleva, elenayakovleva1977@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8489-9804>

Andrei A. Alferov, andrey_080202@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2610-9365>

Abstract. The results of the study of electrochemical reduction of multilayer graphene oxide in galvanostatic and potentiostatic modes are presented, the possibility of using the alkaline electrolyte KOH with the concentration of 0.01 M is shown. The identification of electrochemically reduced graphene oxide was carried out by XRD analysis, IR and Raman spectroscopy. Based on the analysis of Raman spectra, the increase in the total defectiveness, the decrease in the concentration of oxygen-containing groups and the decrease in the crystallite size of graphene oxide were determined.

Keywords: graphene oxide, multilayer graphene oxide, electrochemical synthesis, electrochemical reduction, alkaline electrolyte

For citation: Brudnik S. V., Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Alferov A. A. Galvanostatic and potentiostatic reduction of multilayer graphene oxide in alkaline electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 87–94 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-87-94>, EDN: THXQSO

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

ВВЕДЕНИЕ

Поиск эффективных и экологически чистых методов получения графена остается актуальной задачей современной науки. Оксид графена (ОГ) благодаря своей доступности и простоте модификации является перспективным предшественником графена [1–5]. Несмотря на то, что механизмы электрохимической модификации, особенно механизм восстановления кислородсодержащих групп, до сих пор изучены недостаточно [6], электрохимическое восстановление открывает новые возможности для экологически чистого синтеза восстановленного оксида графена (rGO). Электрохимическое восстановление обычно осуществляется в ячейке с использованием двух- или трёх-электродной схемы, где к ОГ прикладывается отрицательный потенциал, необходимый для восстановления. Восстановленные формы ОГ отличаются от монослойного графена более дефектной структурой, частичным разрушением π -сопряженной системы и сохранением менее 10% кислородсодержащих функциональных групп [7]. В качестве продолжения исследования [8] мы провели восстановление электрохимически полученного многослойного оксида графена (mGO) с использованием стационарных (гальваностатический и потенциостатический) электрохимических методов в электролите КОН с концентрацией 0.01 М.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез многослойного оксида графена ($Q = 0.7$ А·ч/г) был проведён методом электрохимического (анодного) окисления дисперсного графита (стандарт GB/T 3518-95, Китай) с фракционным составом от 400 до 600 мкм в серной кислоте [9]. Электрохимические измерения проводились на по-

тенциостате Р-150х (ООО «Элинс», Россия) в трехэлектродной ячейке с использованием платиновых катода и токоотвода анода. Электродные потенциалы измерялись относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl, KCl). Для определения потенциала катодного восстановления проводили регистрацию циклических вольт-амперных (ЦВА) кривых в диапазоне потенциалов от 0.11 до –0.9 В со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с. Для получения электрохимически восстановленного rGO использовали дисперсию mGO в растворе КОН (0.01 М) с массовым соотношением 1 : 4. Катодное восстановление протекало в гальваностатическом режиме с током –0.05, –0.075 и –0.1 А с пропусканием количества электричества 0.2–0.4 А·ч/г и потенциостатическом режиме при 0.5, 0.75 и 1 В в течение 1 часа. По окончании электрохимического восстановления смесь фильтровали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до pH = 7–8 и высушивали при температуре 90°C.

Спектры пропускания частиц наноструктурированного mGO регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «ФТ-801» («Симекс», Россия). Спектры комбинационного рассеяния (ИК-КР) зарегистрированы на приставке inVia Raman microscope («Renishaw», Великобритания). Оценку размера sp^2 -доменов (кристаллитов) многослойного оксида графена и его производных производили с помощью формулы Туинстра и Кёнига [10], которая имеет следующий вид:

$$L_a = (2.4 \times 10^{-4}) \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где L_a – средний размер домена (кристаллита); λ_L – длина волны (514 нм) возбуждающего лазера.

Анализ мод mGO и rGO ($2000\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) проводился по разложению на пять пиков, функциями Лоренца первого порядка, с применением программного пакета Origin 2018 [11]. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования процесса электрохимического восстановления mGO были зарегистрированы ЦВА-кривых (рис. 1). При смещении потенциала в катодную область от стационарного потенциала ($E = +0.05\text{ В}$), наблюдается увеличение катодного тока при потенциале -0.2 В .

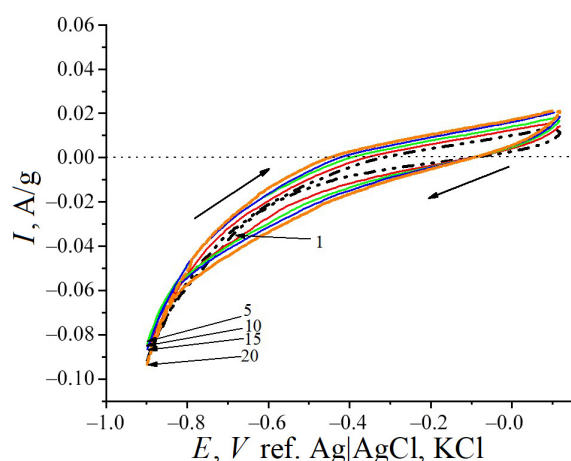


Рис. 1. Кривые ЦВА электрохимического восстановления многослойного оксида графена в растворе KOH (0.01 M). Номерами отмечены соответствующие циклы (цвет онлайн)

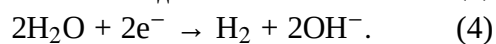
Fig. 1. CV curves of electrochemical reduction of multilayer graphene oxide in KOH (0.01 M) solution. The numbers indicate the corresponding cycles (color online)

Данный ход кривой обусловлен процессом адсорбции атомов водорода на базальной поверхности mGO:



Дальнейшее смещение потенциала в катодную область сопровождается значительным увеличением токов и интенсивным выделением водорода, что регистрируется

на ЦВА-кривых осцилляционным скачкообразным ходом, при котором протекают соответствующие реакции выделения молекулярного водорода:



Ход ЦВА-кривых при восстановлении mGO в растворе KOH характеризуется смещением потенциала в катодную область от стационарного потенциала ($E = 0.05\text{ В}$), по мере циклирования наблюдается увеличения катодного тока и гистерезиса. Процесс электрохимического восстановления оксида графена (ВОГ), полученного по методу Хаммерса–Оффемана, в щелочных электролитах затруднен, поскольку происходит вблизи потенциалов выделения водорода (-0.8 В относительно стандартного водородного электрода) [12]. Активный водород, образующийся на катоде (реакции (2)–(4)), вероятно, является восстановителем для mGO в водных растворах электролитов. В результате анализа хода ЦВА-кривых были выбраны гальваностатические и потенциостатические режимы электрохимического восстановления, сопровождающиеся выделением молекулярного водорода и адсорбцией ионов водорода на поверхности, режимы представлены в табл. 1. Электрохимическое восстановление проводилось в течение 1 ч, этот параметр не был оптимизирован и выбран

Таблица 1 / Table 1

Режимы стационарного электрохимического восстановления многослойного оксида графена в растворе KOH (0.01 M)

The modes of the stationary electrochemical reduction of multilayer graphene oxide in KOH (0.01 M) solution

Sample No.	Stationary electrochemical recovery mode	Current, A (Potential, V)
rGO-1	Galvanostatic	-0.05 А
rGO-2		-0.075 А
rGO-3		-0.1 А
rGO-4	Potentiostatic	-0.5 В
rGO-5		-0.75 В
rGO-6		-1 В

условно для определения принципиальной возможности восстановления mGO электрохимическим методом с использованием стационарных режимов.

Ход гальваностатических кривых (рис. 2, а) характеризуется снижением потенциала, процесс протекает относительно стабильно для исследованных значений тока гальваностатического режима восстано-

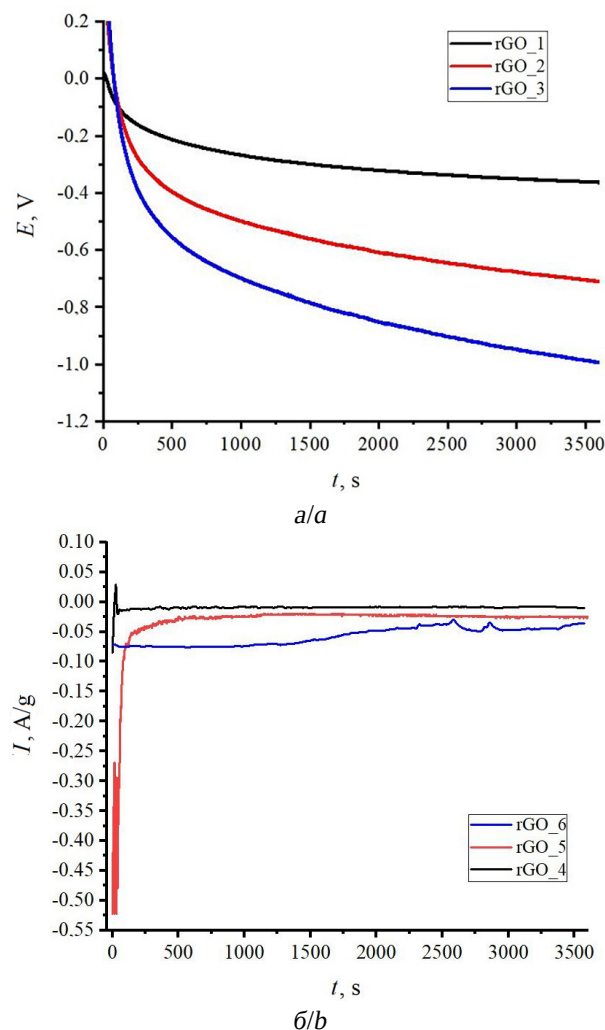


Рис. 2. Кривые гальваностатического ($I = -0.05$, -0.075 и -0.1 А) (а) и потенциостатического ($E = -0.5$, -0.75 и -1 В) (б) восстановления многослойного оксида графена в растворе КОН (0.01 М). Измерения относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl, KCl) (цвет онлайн)

Fig. 2. Curves of galvanostatic ($I = -0.05$, -0.075 and -0.1 А) (а) and potentiostatic ($E = -0.5$, -0.75 and -1 V) (б) reduction of multilayer graphene oxide in KOH (0.01 M) solution. The measurements are given relative to the silver chloride reference electrode (Ag/AgCl, KCl) (color online)

вления mGO. Стоит отметить ход потенциостатических кривых (рис. 2, б), самый большой катодный ток отмечается при потенциале -1 В, достигает примерно -0.6 А и со временем убывает.

На дифрактограммах образцов электрохимически восстановленного многослойного оксида графена (рис. 3) регистрируются рефлексы базального графита при 26.0° и 44.6° ; пик окисленной фазы (11.2°), характерный для mGO отсутствует. Стоит отметить, что полуширина рефлекса ($\sim 26.0^\circ$) больше, что может свидетельствовать об увеличении расщепления фазы базального графита; также наблюдается увеличение интенсивности данной фазы при применении потенциостатического режима восстановления mGO.

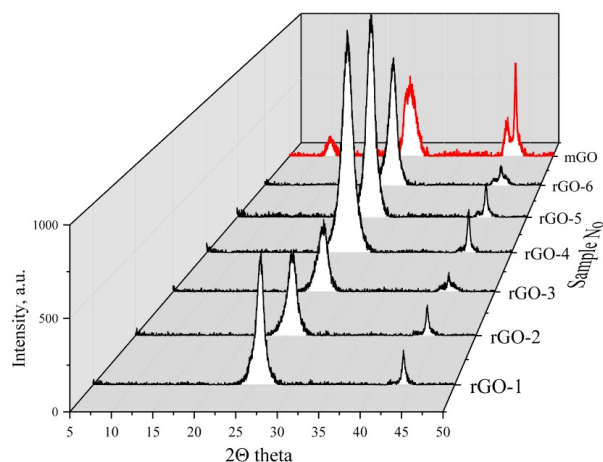


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы электрохимически восстановленного многослойного оксида графена в растворе КОН (0.01 М) (цвет онлайн)

Fig. 3. X-ray diffractograms of electrochemically reduced multilayer graphene oxide in KOH (0.01 M) solution (color online)

На ИК-спектрах восстановленных форм mGO (рис. 4) наблюдаются снижения интенсивностей характеристичных кислородсодержащих групп относительно ИК-спектра mGO, в особенности свободных гидроксильных групп, пик при ~ 1700 cm^{-1} , характерный для валентных связей карбонильных групп. Полоса, соответствующая колебаниям связей C=C (~ 1600 cm^{-1}), имеет меньшую интенсивность и смещена до 1590 cm^{-1} . Метод ИК-спектроскопии подтверждает снижение интенсивности полосы, соответствующую

щей колебаниям эпоксидных связей на спектрах восстановленных форм.

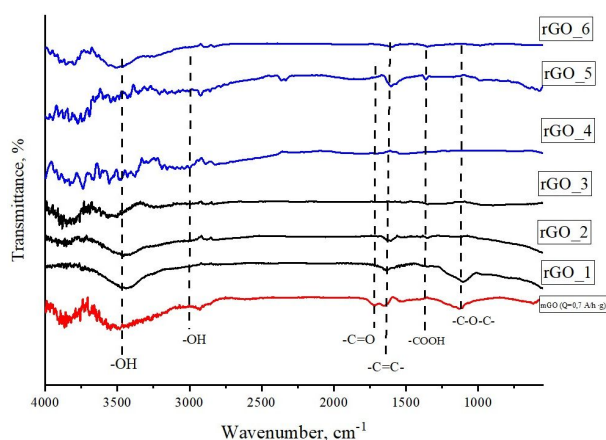


Рис. 4. ИК-спектры восстановленных форм многослойного оксида графена в растворе электролита KOH (0.01 M)

Fig. 4. IR spectra of the reduced forms of multilayer graphene oxide in KOH (0.01 M) electrolyte solution

Стоит отметить, что провести количественную оценку снижения разных кислородсодержащих групп затруднительно вследствие влияния внешних условий на строение mGO [13].

По результатам КР-спектроскопии rGO при использованных стационарных режимах восстановления (рис. 5) спектры характеризуются наличием интенсивных полос *D* и *G* и характерных для многослойных структур обертонов (*2D* и *D+G*).

Вследствие разложения полос КР-спектров rGO, с помощью функций Лоренца были идентифицированы такие полосы обертонов *D*-моды: *D** – обусловлена присутствием связей sp^2 - sp^3 по краям и базальной плоскости; *D'* – связана с увеличением дефектов графеновой плоскости или присутствием органических молекул и/или новых функциональных групп; *D'* – наличие данной полосы характеризует наличие дефектов в виде полиареновых остовов или хаотично распределённых зарядов поверхностей [14].

В ходе анализа КР-спектров были рассчитаны отношение интенсивностей *D/G* пиков, отношение обертона *D*/G*, который характеризует параметр степени восстановлен-

ности и средний размер домена (L_a). Результаты расчётов приведены в табл. 2.

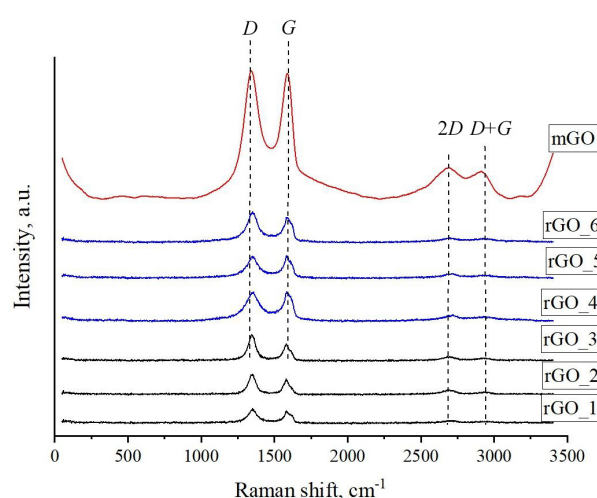


Рис. 5. КР-спектры восстановленных форм многослойного оксида графена в растворе KOH (0.01 M)

Fig. 5. Raman spectra of the reduced forms of multilayer graphene oxide in KOH (0.01 M) solution

Таблица 2 / Table 2

Результаты анализа КР-спектров восстановленных форм многослойного оксида графена в растворах KOH (0.01 M)

The results of the analysis of Raman spectra of the reduced forms of multilayer graphene oxide in KOH (0.01 M) solutions

Sample no.	L_a , нм	I_D/I_G	I_{D^*}/I_G
rGO-1	17.01	0.985	0.096
rGO-2	16.36	1.024	0.092
rGO-3	13.53	1.238	0.078
rGO-4	15.36	1.091	0.089
rGO-5	12.79	1.312	0.064
rGO-6	10.52	1.593	0.051
mGO ($Q = 0.7$ A·h/g)	17.62	0.951	0.118

Интенсивность *D*-полосы и её обертонов (*D**, *D'*, *D''*) зависит от количества дефектов и атомов кислорода, присутствующих на поверхности mGO. Исходя из результатов полученных величин восстановленных форм mGO, размеры графеновых кристаллитов уменьшаются в ходе увеличения общей степени дефектности sp^2 -гибридизованных графеновых плоскостей (рис. 6, а).

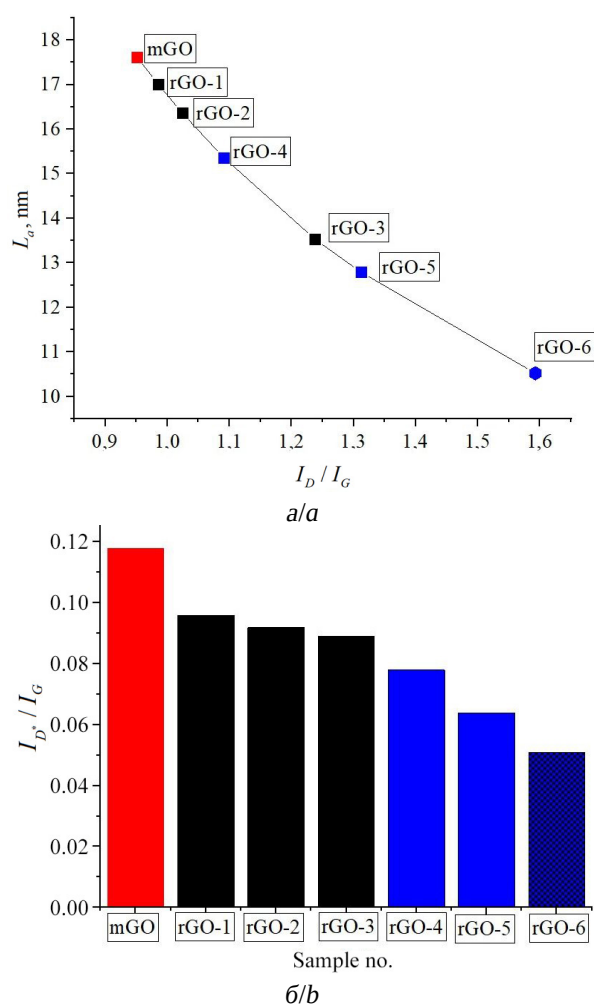


Рис. 6. Кривая зависимости среднего размера кристаллита (L_a) от I_D/I_G (а); распределение общей степени восстановленности (I_{D^*}/I_G) (б)

Fig. 6. The dependence curve of of the average crystallite size (L_a) on I_D/I_G (a); the distribution of the total degree of reduction (I_{D^*}/I_G) (b)

Электрохимическое восстановление mGO способствует уменьшению некой доли кислородсодержащих групп, что подтвер-

ждается по вторичным признакам, вследствие уменьшения рассчитанного отношения интенсивностей полос D^*/G (рис. 6, б), наименьшее значение данного параметра имеет образец rGO-6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получен восстановленный многослойный оксид графена методом электрохимического катодного восстановления в щелочном электролите на основе КОН (0.01 М) при гальваностатическом и потенциостатическом режимах. В отличие от описанных в литературе методов электрохимического восстановления оксида графена, предполагающих применение пленочного электрода из ОГ нанесенного на подложку, в данной работе использовалась дисперсия ОГ в щелочном электролите, поэтому сопоставление полученных результатов не корректно.

Установлено, что наибольшая эффективность электрохимического восстановления достигается в потенциостатическом режиме при потенциале -1 В в течение 1 часа. Формирование восстановленного оксида графена подтверждено методом ИК-спектроскопии по снижению интенсивности пиков кислородсодержащих поверхностных групп. Методом КР-спектроскопии показано изменение общей дефектности по соотношению интенсивностей D , D^* и G пиков, наибольшую дефектность ($I_D/I_G = 1.58$) и меньший средний размер кристаллита ($L_a = 10.54$ нм) имеет образец восстановленного оксида графена, полученный при потенциале -1 В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panahi-Sarmad M., Chehraz E., Noroozi M., Raef M., Razzaghi-Kashani M., Baian M. A. H. Tuning the Surface Chemistry of Graphene Oxide for Enhanced Dielectric and Actuated Performance of Silicone Rubber Composites // CS Appl. Electron. Mater. 2019. Vol. 1, № 2. P. 198–209. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.8b00042>
2. Yu W., Sisi L., Haiyan Y., Jie L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide:

A review // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 15328–15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>

3. Sun L. Structure and synthesis of graphene oxide // Chin. J. Chem. Eng. 2019. Vol. 27, iss. 10. P. 2251–2260. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003>

4. Paulchamy B., Arthi G., Lignesh B. D. A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomateria // J. Nanomed. Nanotechnol. 2015.

Vol. 6, № 1. P. 1–4. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000253>

5. Ambrosi A., Chua C. K., Latiff N. M., Loo A. H., Wong C. H. A., Eng A. Y. S., Pumera M. Graphene and its electrochemistry – an update // *Chemical Society Reviews*. 2019. Vol. 45, № 9. P. 2458–2493. <https://doi.org/10.1039/C6CS00136J>

6. Renteria J. A. Q., Ruiz-Garcia C., Sauvage T., Chazaro-Ruiz L. F., Rangel-Mendez J. R., Ania C. O. Photochemical and electrochemical reduction of graphene oxide thin films: Tuning the nature of surface defects // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. Vol. 22, № 36. P. 20732–20743. <https://doi.org/10.1039/D0CP02053B>

7. Tarcan R., Todor-Boer O., Petrovai I., Leordean C., Astilean S., Botiz I. Reduced graphene oxide today // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8. P. 1198–1224. <https://doi.org/10.1039/C9TC04916A>

8. Брудник С. В., Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Алфёров А. А., Целуйкин В. Н., Мостовой А. С. Электрохимическое восстановление многослойного оксида графена в щелочном электролите // *Электрохимическая энергетика*. 2023. Т. 23, № 1. С. 33–40. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-33-40>

9. Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N., Krasnov V. V., Mostovoy A. S., Rakhmetulina L. A., Frolov I. N. Electrochemical synthesis of multilayer

graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite // *Russ. J. Electrochem.* 2019. Vol. 55, № 12. P. 1196–1202. <https://doi.org/10.1134/S102319351912019X>

10. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite // *The Journal of Chemical Physics*. 1970. Vol. 53, № 3. P. 1126–1130.

11. Claramunt S., Varea A., Lopez-Diaz D. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119, № 18. P. 10123–10129.

12. Zhang Q., Scraftford K., Li M. Anomalous Capacitive Behaviors of Graphene Oxide Based Solid-State Supercapacitors // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14. P. 1938. <https://doi.org/10.1021/nl4047784>

13. Goodwin D. G., Adeleye A. S., Sung L. Detection and quantification of graphene-family nanomaterials in the environment // *Environmental Science & Technology*. 2018. Vol. 52, № 8. P. 4491–4513. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04938>

14. Radon A., Wlodarczyk P., Lukowiec D. Structure, temperature and frequency depend on electrical conductivity of oxidized and reduced electrochemically exfoliated graphite // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2018. Vol. 99. P. 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.01.025>

REFERENCES

1. Panahi-Sarmad M., Chehrazhi E., Noroozi M., Raef M., Razzaghi-Kashani M., Baian M. A. H. Tuning the Surface Chemistry of Graphene Oxide for Enhanced Dielectric and Actuated Performance of Silicone Rubber Composites. *CS Appl. Electron. Mater.*, 2019, vol. 1, no. 2, pp. 198–209. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.8b00042>

2. Yu W., Sisi L., Haiyan Y., Jie L. Progress in the functional modification of graphene / graphene oxide: A review. *RSC Adv.*, 2020, vol. 10, pp. 15328–15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>

3. Sun L. Structure and synthesis of graphene oxide. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2019, vol. 27, iss. 10, pp. 2251–2260. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003>

4. Paulchamy B., Arthi G., Lignesh B. D. A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterials. *J. Nanomed. Nanotechnol.*, 2015, vol. 6, no. 1, pp. 1–4. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000253>

5. Ambrosi A., Chua C. K., Latiff N. M., Loo A. H., Wong C. H. A., Eng A. Y. S., Pumera M. Graphene and its electrochemistry – an update. *Chemical Society Reviews*, 2019, vol. 45, no. 9, pp. 2458–2493. <https://doi.org/10.1039/C6CS00136J>

6. Renteria J. A. Q., Ruiz-Garcia C., Sauvage T., Chazaro-Ruiz L. F., Rangel-Mendez J. R., Ania C. O. Photochemical and electrochemical reduction of graphene oxide thin films: Tuning the nature of surface de-

fects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, vol. 22, no. 3, pp. 20732–20743. <https://doi.org/10.1039/D0CP02053B>

7. Tarcan R., Todor-Boer O., Petrovai I., Leordean C., Astilean S., Botiz I. Reduced graphene oxide today. *J. Mater. Chem. C*, 2020, vol. 8, pp. 1198–1224. <https://doi.org/10.1039/C9TC04916A>

8. Brudnik S. V., Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Alferov A. A., Tseluikin V. N., Mostovoy A. S. Electrochemical reduction of multilayer graphene oxide in an alkaline electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 33–40. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-33-40>

9. Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N., Krasnov V. V., Mostovoy A. S., Rakhmetulina L. A., Frolov I. N. Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite. *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 1196–1202. <https://doi.org/10.1134/S102319351912019X>

10. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 1970, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130.

11. Claramunt S., Varea A., Lopez-Diaz D. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, no. 18, pp. 10123–10129.

12. Zhang Q., Scraftford K., Li M. Anomalous Capacitive Behaviors of Graphene Oxide Based Solid-State Supercapacitors. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 1938. <https://doi.org/10.1021/nl4047784>

13. Goodwin D. G., Adeleye A. S., Sung L. Detection and quantification of graphene-family nanomaterials in the environment. *Environmental Science & Technology*,

2018, vol. 52, no. 8, pp. 4491–4513. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04938>

14. Radon A., Włodarczyk P., Lukowiec D. Structure, temperature and frequency depend en telectrical conductivity of oxidized and reduced electrochemically exfoliated graphite. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2018, vol. 99, pp. 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.01.025>

Поступила в редакцию 12.05.2025; одобрена после рецензирования 26.05.2025;
принята к публикации 09.06.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 12.05.2025; approved after reviewing 26.05.2025;
accepted for publication 09.06.2025; published 30.06.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 95–111

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 95–111

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-95-111>, EDN: USBZSS

Научная статья

УДК 541.136

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ГИБРИДНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

А. С. Ковшутин, Е. В. Панышин, М. М. Бурашникова[✉]

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

Ковшутин Алексей Сергеевич, студент Института химии, www.moe.re@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-1800-9970>

Панышин Егор Викторович, магистрант Института химии, akhzirtoayanvip@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-2912-6205>

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

Аннотация. Апробирована методика получения легированных азотом углеродных нанотрубок. В качестве источника азота использовался полианилин, химически синтезированный на поверхности нанотрубок с последующей карбонизацией. Исследованы электрохимические характеристики электродов на основе полученного углеродного материала для гибридных суперконденсаторов с кислотным электролитом. Показано, что легирование азотом углеродных нанотрубок повышает емкостных характеристик электродов.

Ключевые слова: гибридный суперконденсатор, углеродные нанотрубки, легирование азотом, емкость

Для цитирования: Ковшутин А. С., Панышин Е. В., Бурашникова М. М. Получение и электрохимические свойства электродного материала на основе легированных азотом углеродных нанотрубок для гибридных суперконденсаторов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 95–111. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-95-111>, EDN: USBZSS

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

Article

Production and electrochemical properties of electrode material based on nitrogen-doped carbon nanotubes for hybrid supercapacitors

A. S. Kovshutin, E. V. Panshin, M. M. Burashnikova[✉]

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

Aleksey S. Kovshutin, www.moe.re@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-1800-9970>

Egor V. Panshin, akhzirtoayanvip@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-2912-6205>

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

Abstract. A method for producing nitrogen-doped carbon nanotubes was tested. Polyaniline, chemically synthesized on the surface of nanotubes with subsequent carbonization, was used as a source of nitrogen. The electrochemical characteristics of the electrodes based on the obtained carbon material for the hybrid supercapacitors with the acidic electrolyte were studied. It was shown that nitrogen doping of carbon nanotubes increases the capacitive characteristics of the electrodes.

Keywords: hybrid supercapacitor, carbon nanotubes, nitrogen doping, capacity

Acknowledgments. This work was financially supported by the Strategic academic leadership programme “Priority-2030”.

For citation: Kovshutin A. S., Panshin E. V., Burashnikova M. M. Production and electrochemical properties of electrode material based on nitrogen-doped carbon nanotubes for hybrid supercapacitors. *Electrochemical*

Energetics, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 95–111 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-95-111>, EDN: USBZSS

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

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы (СК) и батарейные устройства как типичные современные устройства хранения энергии широко используются в нашей повседневной жизни, питая различные портативные электронные устройства и современные гибридные электромобили [1, 2]. К наиболее важным достоинствам суперконденсаторов можно отнести их возможность быстрой отдачи энергии. Высокая плотность мощности ($>10 \text{ кВт} \cdot \text{кг}^{-1}$) означает, что такая система может работать при высоких плотностях тока, когда это требуется [3]. Суперконденсаторы являются одним из важнейших силовых устройств, которые могут быть полностью заряжены/разряжены за секунды. Следовательно, суперконденсаторы хорошо подходят для рекуперативного торможения и хранения энергии, получаемой от возобновляемых источников энергии [4, 5]. Суперконденсаторы обладают превосходной плотностью мощности, но ограниченной плотностью энергии по сравнению, например, с литиевыми батареями [6]. Самой большой проблемой для исследователей суперконденсаторов является повышение их удельной плотности энергии при сохранении их собственной высокой удельной плотности мощности.

Материал электродов является важным фактором, определяющим удельную емкость хорошую скорость и длительную стабильность циклирования [7, 8].

В асимметричных суперконденсаторах и гибридных устройствах в качестве одного из электродов используются углеродные материалы.

Углеродные материалы обладают рядом уникальных свойств, таких как большая площадь поверхности, малый вес, хорошая электропроводность, контролируемое распределение размеров пор и совместимость с други-

ми материалами. В качестве углеродных материалов для электродов используются активированный уголь, графен, карбидный углерод, пористый углерод, углеродные нанотрубки, а также модифицированные углеродные материалы путем прививки поверхностных функциональных групп и гетероатомного легирования.

Графен обладает уникальными свойствами, включая высокую теоретическую площадь поверхности ($2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и высокую электропроводность в плоскости [9]. Графеновые листы можно синтезировать такими способами, как метод механического отслоения [10], отслоение графита в органических растворителях [11], эпитаксиальный рост и химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [12] отслоение и восстановление химически окисленного графита [13, 14].

Карбидные углероды (CDC) получили широкое применение в качестве электродных материалов из-за их высокой удельной площади поверхности, контролируемой пористости и высокой объемной емкости. CDC готовятся путем избирательного удаления неуглеродных атомов из соответствующих карбидов с галогенами в среде с повышенной температурой или путем термического/гидротермального разложения. Во время высокотемпературного хлорирования карбидов металлов может быть получено большое количество микропор, а распределение размеров пор полученных CDC может быть точно задано путем изменения температуры хлорирования и карбидного прекурсора [15].

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко изучались в качестве электродных материалов из-за уникальной открытой трубчатой сетчатой структуры, замечательных механических и электрических свойств. УНТ можно разделить на однослойные углеродные (ОСНТ) и многослойные углеродные (МСНТ) [16]. Их открытый туннель полезен

для перколяции электролита и облегчает диффузию ионов. Однако относительно небольшая удельная площадь поверхности (обычно $<500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) ограничивает плотность энергии суперконденсатора на основе УНТ [17].

Электроды на основе УНТ были синтезированы с помощью метода химического осаждения из паровой фазы. Например, Nahm с соавт. использовали УНТ для создания трехмерных гибридных наноструктурированных электродов для высокомоощных и высокоэнергетических двойнослойных суперконденсаторов, используя анодированный оксид алюминия в качестве шаблона химического осаждения из паровой фазы [18]. Li с соавт. изготовили гибкие и деформируемые электроды на основе губок УНТ с высокопористыми проводящими сетями с помощью метода химического осаждения из паровой фазы [19].

Гибридные гибкие электроды могут быть легко сформированы путем комбинации УНТ и графена [20]. Уникальные структуры УНТ и графена склонны образовывать гибкие электроды без добавления дополнительных токоъемников, проводящих добавок или связующих веществ.

Ряд подходов были использованы для изготовления гибридных пленок графен/УНТ, включая гидротермальную обработку, электрофоретическое осаждение, химическое осаждение из газовой фазы и т. д. [21, 22]. Гибридные электроды SWCNT/графен были подготовлены простой техникой литья для суперконденсатора с высокой плотностью энергии в ионной жидкости [23]. Du с соавт. создали трехмерные столбчатые вертикально выровненные структуры CNT/графен [24].

Комбинация одномерных УНТ и двумерных листов графена демонстрирует значительно улучшенную электропроводность, теплопроводность и механическую гибкость по сравнению с каждым из отдельных компонентов. Значительное улучшение свойств происходит за счет объединения выгодных свойств двух видов, что указывает на их перспективные применения для высокопроизводительных суперконденсаторов.

Углерод, полученный из пористого материала, считается одним из наиболее распространенных электродных материалов из-за их высокой удельной площади поверхности для накопления заряда [25]. Металлоорганические каркасы (MOF) используются в качестве подложки для синтеза пористого углерода с определенной структурой [26]. MOF являются типичными неорганическими-органическими гибридами, собранными кластерами переходных металлов и органическими молекулами с использованием методов паровой фазы. MOF термически разлагаются, поэтому чистые пористые углеродные сети могут быть получены путем прямой карбонизации без сложной последующей обработки, а текстура пор полученного пористого углерода определяется характеристиками пор MOF [27, 28].

Гетероатомно-легированные углеродные материалы привлекли огромное внимание из-за их широкого применения в устройствах преобразования и хранения энергии [29, 30]. Гетероатомное легирование чужеродными атомами является альтернативной стратегией для улучшения емкостного поведения углеродных материалов путем изменения электронных свойств и химии поверхности [31–33]. Дополнительное повышение емкости обусловлено протеканием фарадеевских реакций из-за эффектов легирования гетероатомами. Большое количество усилий было недавно направлено на синтез включения электроноакцепторных (таких как бор) и электронодонорных (таких как азот) гетероатомов в углеродные каркасы.

Бор (В) действует как акцептор электронов и участвует в углеродной решетке, заменяя углерод в тригональных узлах [34]. Даже незначительное легирование бором оказывает большое влияние на емкостные характеристики за счет изменения электронной структуры углеродного электрода. Материалы на основе графена, легированные бором, были разработаны с использованием высокотемпературных процессов с газофазными источниками бора или автоклавной обработкой в инертном газе в качестве перспективных материалов для электродов суперконденсаторов.

Однако их трудно производить массово [35]. В этом случае Нао с соавт. получили более эффективный восстановленный бором оксид графита с помощью процесса растворения в крупных масштабах [36]. В качестве источника бора использовался боран-тетрагидрофуран, и высокая удельная площадь поверхности $466 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ была достигнута с небольшими количествами компонентов бора. Характеристики электродов были протестированы в двух- и трехэлектродных ячейках и было продемонстрировано, что накопление энергии обусловлено адсорбцией ионов на поверхности материалов, а также электрохимическими окислительно-восстановительными реакциями. Было показано превосходное поведение суперконденсатора, включая высокие значения удельной емкости $200 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ и хорошую стабильность после 4500 циклов с низким удельным сопротивлением для движения ионов.

Легирование азотом (N) широко использовалось для улучшения электрохимической емкости углеродных материалов путем изменения поверхностной смачиваемости и электронной проводимости, а также за счет псевдоемкостного поведения [37–39]. N-легированный углерод может быть получен многими процессами с различными источниками азота, такими как аммиак [40], гидразин [41], органический амин [42] и C_3N_4 [43].

Значительно улучшенные удельные емкости и скоростные возможности были продемонстрированы благодаря их повышенной электропроводности. До сих пор были предложены эффективные подходы для введения N в углеродистую матрицу, включающие последующую обработку, легирование *in situ* и прямой пиролиз N-содержащих материалов.

В процедуре последующей обработки углеродная матрица обычно подвергается воздействию атмосферы аммиака при высокой температуре. Однако трудно контролировать высококонцентрированное и равномерное легирование азотом при использовании аммиака в качестве источника азота. Для решения этих проблем представляет большой интерес разработка новых источников азота и мето-

дов синтеза. Jeong с соавт. успешно добились легирования графена азотом посредством эффективной плазменной обработки [44]. С помощью плазменного процесса с физическим импульсом атомы азота заменяют существующие атомы углерода. Процесс плазменного восстановления создает большое количество дефектных участков, которые повышают эффективность легирования азотом на базисной плоскости графена. При этом возможны следующие конфигурации азота: пиррольный N, пиридиновый N и графитовый N. Управляемые локальные электронные структуры позволяют улучшить связывание с ионами в растворе. Электропроводность легированного графена значительно улучшается за счет образования связей углерод-азот. Емкость таких электродов достигает $280 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. N-легированный углерод во время процедуры легирования *in situ* готовится путем включения азотсодержащих соединений в углеродные каркасы с последующей карбонизацией [45].

Прямая карбонизация возникла как простая процедура включения N в sp^2 -решетку углерода. Сырье для пиролиза можно разделить на полимеры, ионную жидкость, природные материалы и биоматериалы. С помощью этого метода N можно сохранить в относительно большом количестве, регулируя температуру карбонизации [46, 47].

Пористые органические полимеры, содержащие азот, стали универсальными веществами из-за их высокосшитых структур [48]. Нао с соавт. разработали новый богатый азотом углеродный материал, полученный из терефталонитрила [49].

Ионные жидкости были представлены как привлекательные прекурсоры для синтеза гетероатомных легированных углеродистых материалов посредством прямой карбонизации благодаря отличной растворимости и отличными характеристиками термической стабильности [50]. Jin с соавт. использовали ионную жидкость и оксид графита для синтеза микропористых углеродных листов, легированных N [51].

Прямая карбонизация устойчивых возобновляемых ресурсов была разработана как эффективная стратегия для изготовления N-легированных устройств хранения энергии из-за низкой стоимости и экологичности. Успешные примеры были зарегистрированы с точки зрения возобновляемых биологических ресурсов, предоставляемых природой [52]. Например, микроорганизмы и белки являются обогащенной N биомассой в нашей повседневной жизни. Они были приняты в качестве прекурсоров для крупномасштабного производства N-легированных материалов с высокой концентрацией азота [53].

Углеродные наноматериалы, легированные серой (S), редко исследовались для суперконденсаторов. Chen с соавт. изготовили пористые структуры графена, легированные S, путем прямого отжига, где дибензилдисульфид использовался в качестве источника S [54]. Parveen с соавт. получили графен, легированный S, с помощью экономичного и простого однореакторного электрохимического метода, в котором тиосульфат натрия служил источником S [55]. Атомы S вводятся в структуру с помощью ковалентных связей, и синергетический эффект, возникающий в результате легирования серой, усиливает электрохимическую активность материалов на основе графена.

Модификация поверхности углерода путем прививки функциональных групп оказывает влияние на емкостные характеристики электродов на основе таких материалов. Химия поверхности углерода обычно модифицируется кислородными или азотистыми поверхностными группами для изменения гидрофобных/гидрофильных свойств, такими как C=O, -OH, -NH₂ и т. д. Присутствие функциональных групп улучшает свойства материалов на основе углерода по трем аспектам.

Во-первых, это возможность более эффективно создавать композитные структуры. Lai с соавт. подтвердили, что химия поверхности графена важна для роста полианилина [56]. Кроме того, характеристики поверхности имеют решающее значение для улучшения электрохимических характеристик по-

лученных композитов. Композиты, модифицированные амином, демонстрируют наибольшее увеличение емкости.

Во-вторых, поверхностные функциональные группы создают улучшенную гидрофильность, что обеспечивает хорошую доступность электролита в углеродный электрод и, таким образом, влияет на электрохимические свойства. Гидрофильная углеродная нанотрубка была разработана путем модификации сульфонатными группами и применена в качестве электродных материалов в твердотельном суперконденсаторе [57]. Гидрофильная поверхность обеспечивает хорошее сродство к электролиту и однородную диспергируемость в воде. Следовательно, однородный и плотный электрод демонстрирует высокую объемную емкость и превосходную стабильность циклирования из-за низкого сопротивления переносу ионов.

В-третьих, удельная емкость и плотность энергии могут быть улучшены из-за эффективного сосуществования двойнослойной и фарадеевской емкостей. Например, SWCNT, привитые карбоксильными группами, были разработаны в качестве электродных материалов с максимальной удельной емкостью 146.1 Ф·г⁻¹ [58]. Трехмерный функционализированный многослойный графен был разработан с контролируемыми поверхностными кислородными группами, которые демонстрируют высокую удельную емкость 508 Ф·г⁻¹, самую высокую плотность энергии 66 Вт·ч·кг⁻¹ и хорошую стабильность с сохранением 94% после 10000 циклов в водном электролите [59].

В заключение можно сказать, что для решения проблемы повышения плотности энергии суперконденсаторов с электродом на основе углеродных материалов было предложено использование углеродов с регулируемой пористостью, легирование гетероатомами и прививку поверхностными группами.

Целью данной работы явилось получение и исследование электрохимических свойств легированных азотом нанотрубок в качестве электродного материала для гибридных суперконденсаторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования

Объектами исследования являлись электроды на основе углеродных нанотрубок (УНТ) (ООО «ОКСиАл.ру», Новосибирск, РФ) (контрольный вариант) и легированных азотом углеродных нанотрубок (варианты 1, 2, 3), отличающихся различным количеством вводимого анилин гидрохлорида (ХЧ, Sigma-Aldrich, Великобритания) при синтезе электродного материала.

Методика получения легированных азотом углеродных нанотрубок

Была проведена апробация методики легирования азотом углеродных нанотрубок.

В качестве азотсодержащего сырья использовался анилин гидрохлорид.

Методика синтеза электродного материала включала в себя следующие этапы:

1 – получение водной суспензии смеси анилина гидрохлорида C_6H_8ClN и УНТ путем обработки в ультразвуковой ванне (Codyson, Китай) при частоте 22 кГц в течение 30 мин; соотношение компонентов представлено в табл. 1;

2 – добавление в полученную суспензию раствора аммония надсернокислого $(NH_4)_2S_2O_8$ в количестве 12 мл ($C = 0.08$ моль/л) по каплям на ледяной бане с постоянным перемешиванием; на этом этапе происходит синтез полианилина (ПАНИ) на поверхности УНТ;

3 – фильтрация и промывка водой полученного материала;

4 – сушка в течение 20 ч при температуре 85°C в сушильном шкафу (ZeamilHoryzont, SPT 200 VacuumDrier, Польша);

5 – двухэтапный отжиг в трубчатой печи, оснащённой программируемым терморегулятором ТРМ251 (ООО «Производственное Объединение ОВЕН», Россия) с хромель-алюмелевой термопарой в инертной атмосфере аргона при 400°C в течение 2 ч с целью стабилизации поверхностного слоя покрытия

УНТ, затем при 700°C, 1 ч – процесс карбонизации.

Таблица 1 / Table 1

Соотношения исходных реагентов для получения жидкой суспензии

Ratios of the initial reagents for obtaining a liquid suspension

№ варианта	$(C_6H_5NH_2HCl)$, г	УНТ, г	H ₂ O, мл
1	0.09	0.21	15.00
2	0.18		
3	0.27		

Методика приготовления электродов

Для приготовления электродной активной массы использовались УНТ (контрольный вариант) и легированные азотом УНТ (варианты 1, 2, 3). В качестве связующего использовался поливинилиденфторид марки Ф2М (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», РФ), растворитель диметилформамид (хч, ЗАО «База № 1 Хиимреактивов», РФ).

Приготовление активной массы осуществлялось путем смешивания углеродного материала и поливинилиденфторида в сухом виде с последующим добавлением растворителя. Содержание связующего составляло 10%. Для получения однородной консистенции смеси ее выдерживали в ультразвуковой ванне при 22 кГц в течение 5 мин до полной гомогенизации.

В качестве токоотвода для нанесения активной массы использовалась сетка (Anping County Bolin Metal Wire Mesh Co.,Ltd, Китай; чистота Grade 1, сетка 100 mesh). Режимы предварительной обработки токоотводов представлены в табл. 2.

Углеродную смесь равномерным слоем наносили на обработанную поверхность подложки. Полученные электроды помещали в сушильный шкаф, нагревали до 60°C в течение 1 ч и охлаждали. Данную операцию повторяли несколько раз до получения постоянного веса, по которому определяли массу нанесенного углеродного материала. Взвешивания проводились на аналитических весах первого класса точности WAS 220/C/2

(Radwag, Польша). Масса активной массы после сушки находилась в пределах $0.010 \pm \pm 0.001$ г. Площадь электродов S составляла 1×2 см².

Таблица 2 / Table 2

Операции предварительной обработки подложек
Substrate pre-treatment operations

Материал подложки	Наименование операции предварительной обработки	Состав раствора, режим обработки
Титан	Химическое обезжиривание	Na ₃ PO ₄ 30–50 г/л Na ₂ CO ₃ 35–40 г/л $t = 20\text{--}25$ °C; $\tau = 10\text{--}15$ мин
	Травление	HCl 15–25 г/л HF 10–15 г/л $t = 20\text{--}25$ °C; $\tau = 1\text{--}2$ мин
	Формирование гидридной пленки	H ₂ SO ₄ 1360–1390 г/л $t = 20\text{--}25$ °C; $\tau = 90$ мин

*Методика электрохимических измерений
вольтамперметрическим
и гальваностатическим методами*

Циклические потенциодинамические поляризационные кривые с линейной разверткой потенциала и гальваностатические кривые заряда-разряда снимались с использованием электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT302N (ECOCHEMIE BV, Нидерланды).

Электрохимические исследования проводились в растворе серной кислоты (марка осч, $d = 1.28$ г/см³) при комнатной температуре (22 ± 1 °C) с использованием негерметичной стандартной стеклянной трехэлектродной ячейки. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод ($E = 0.201$ В относительно стандартного водородного электрода).

Непосредственно перед измерением образцы выдерживались в электролите в течение 2 мин до установления стационарного потенциала. Для каждого электрода цикличе-

ские вольтамперные кривые снимались при скоростях сканирования потенциала 5, 10, 15, 20 и 25 мВ/с в течение трех циклов в интервале потенциалов от 0 до 1 В для кислотного электролита.

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

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

где i – ток в прямоугольной области, А; E_1 и E_2 – пределы рабочих потенциалов, В; v – скорость развертки (изменение напряжения со временем $\frac{dU}{dt}$), при которой записана циклическая кривая, В/с; m_C – масса углерода в активной массе электрода, г.

Гальваностатические кривые снимались при токах 2, 5, 10 и 20 мА в диапазоне потенциалов 0–1 В для кислотного электролита.

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

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

где I – ток заряда-разряда, А; Δt – время разряда, с; m_C – масса углерода в активной массе углеродного электрода, г; ΔU – изменение напряжения при разряде, В.

Метод СЭМ и энергодисперсионный анализ

Изучение морфологии углеродных материалов проводилось в лаборатории диагностики наноматериалов и структур Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского с использованием сканирующего электронный микроскоп MIRA 2 LMU, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания). Разрешающая способность микроскопа достигает 5 нм, а чувствительность детектора INCA Energy – 133 эВ/10 мм², что позволяет анализировать химические элементы от бе-

риллия до плутония. Исследования проводились в режиме высокого вакуума.

Метод ИК-спектроскопии

ИК-спектры снимались с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», РФ).

Методика определения структурных характеристик

Образец исследуемого вещества предварительно дегазировался под вакуумом при температуре 200⁰С в течение двух часов. Затем снималась изотерма адсорбции на быстродействующем анализаторе сорбции газов QuantachromeNOVA (Quantachrome Instruments, США), совмещенном с персональным компьютером со специальным программным обеспечением. В качестве абсорбата использовался азот. Для определения распределения пор по размерам использовался метод Barrett–Joyner–Halenda (BJH). Для измерения площади поверхности твердых материалов использовался метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) (Brunauer–Emmet–Teller).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация углеродного материала

Электронная микроскопия

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения исходных УНТ и легированных азотом УНТ (вариант 3).

Изучение морфологии поверхности легированных азотом УНТ методом СЭМ показало, что не происходит разрушение структуры углеродных нанотрубок, т. е. легированная азотом углеродная оболочка находится на поверхности углеродных нанотрубок.

ИК-спектроскопия

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходных УНТ, легированных азотом УНТ (вариант 3) и синтезированного полианилина.

Основные полосы ПАНИ характеризуются волновыми числами 1585, 1497, 1374 см⁻¹. Значение волнового числа 1585 см⁻¹ соответствует валентному колебанию хиноидного кольца, 1497 см⁻¹ – валентному колебанию ароматического кольца, 1374 см⁻¹ – валентному колебанию связи С–N в хиноидном кольце, 1300 см⁻¹ – валентному колебанию связи С–N вторичного ароматического амина, а при 1150 см⁻¹ имеют место плоскостные деформационные колебания связи С–Н для Q=NH⁺–B (Q – хиноидное кольцо, B – бензольное кольцо).

В ИК-спектрах нанотрубок, легированных азотом, колебаний в данной области поглощения полос не наблюдается, что говорит о разложении полианилина в процессе карбонизации. Можно предположить, что имеет место внедрение азота в структуру УНТ.

Энергодисперсионный элементный анализ

Для изучения элементного состава полученных электродных материалов был применен метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Данные представлены в табл. 3. Результаты элементного анализа УНТ подтвердили, что легированные образцы содержат в своем составе азот.

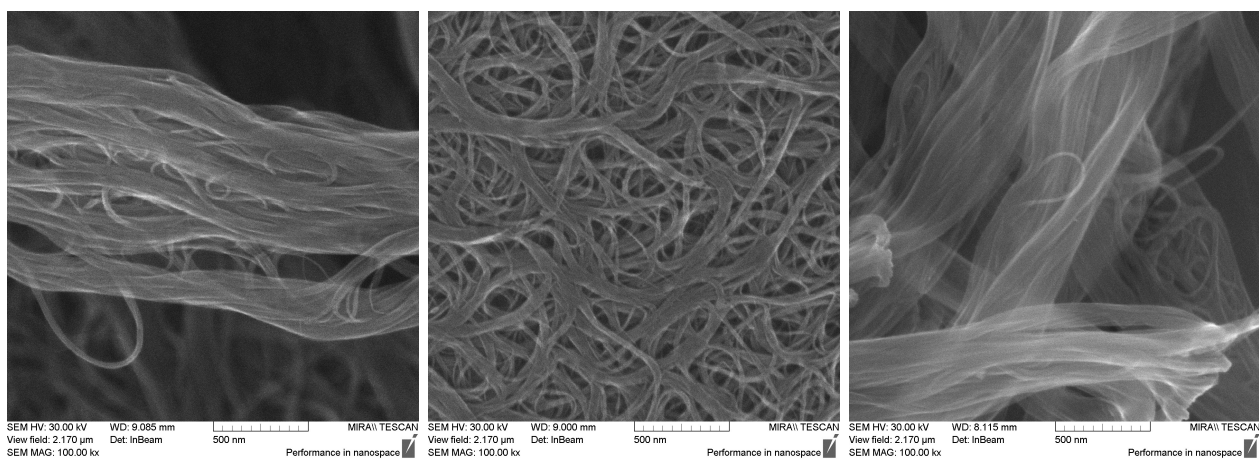
Пористая структура

Распределение пор по размерам для УНТ и легированных азотом УНТ (вариант 3) приведено в табл. 4.

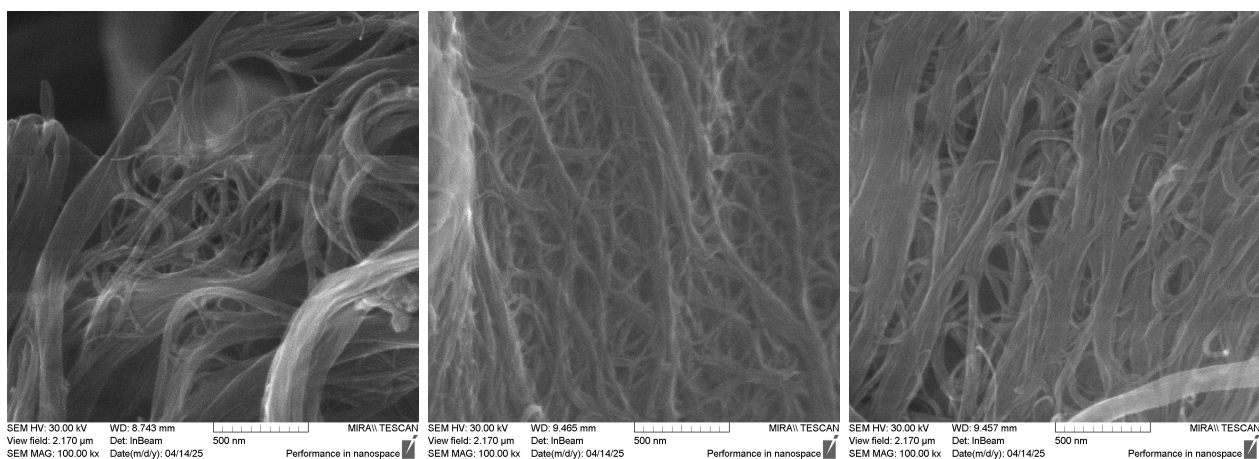
Из представленных данных видно, что у варианта 3 наблюдается увеличение доли микропор, которые как раз отвечают за формирование эффективной двойнослойной емкости.

Сравнительное изучение емкостных характеристик электродов на основе УНТ и легированных азотом УНТ

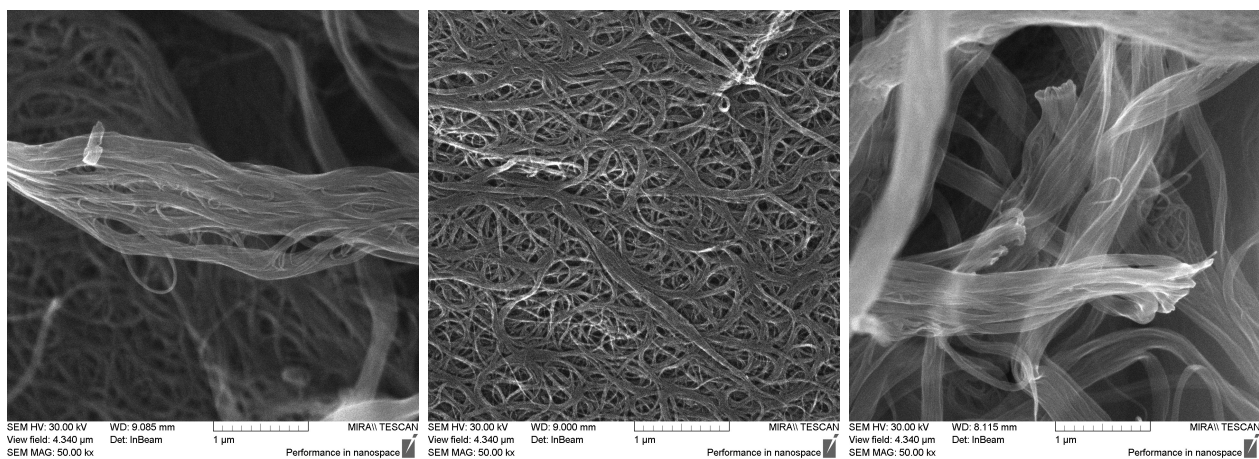
На рис. 3 представлены вольт-фарадные циклические кривые при различных скоростях развертки потенциала для исследуемых электродов контрольного и вариантов 1, 2, 3.



a/a – исходные УНТ



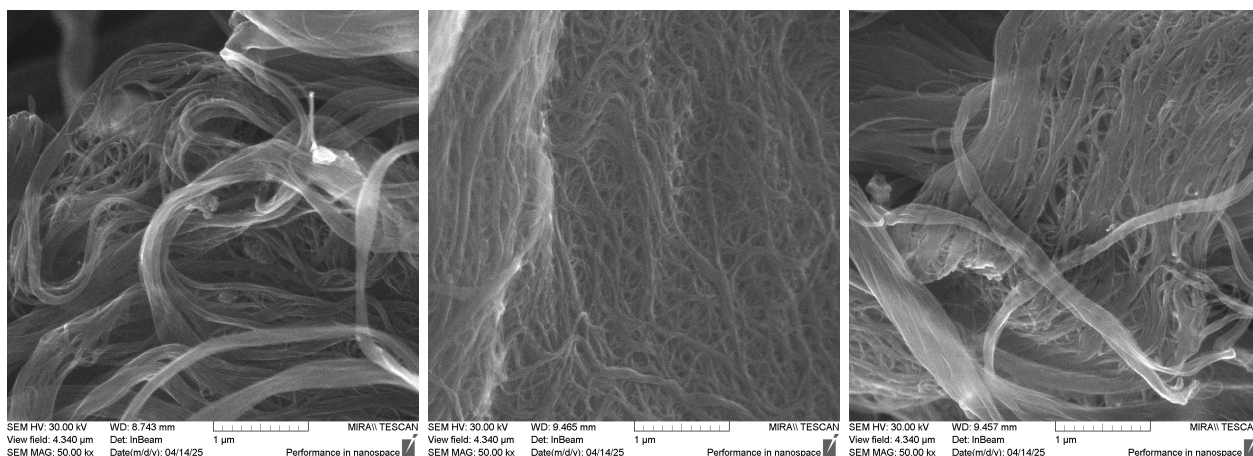
б/б – легированные азотом УНТ (вариант 3)



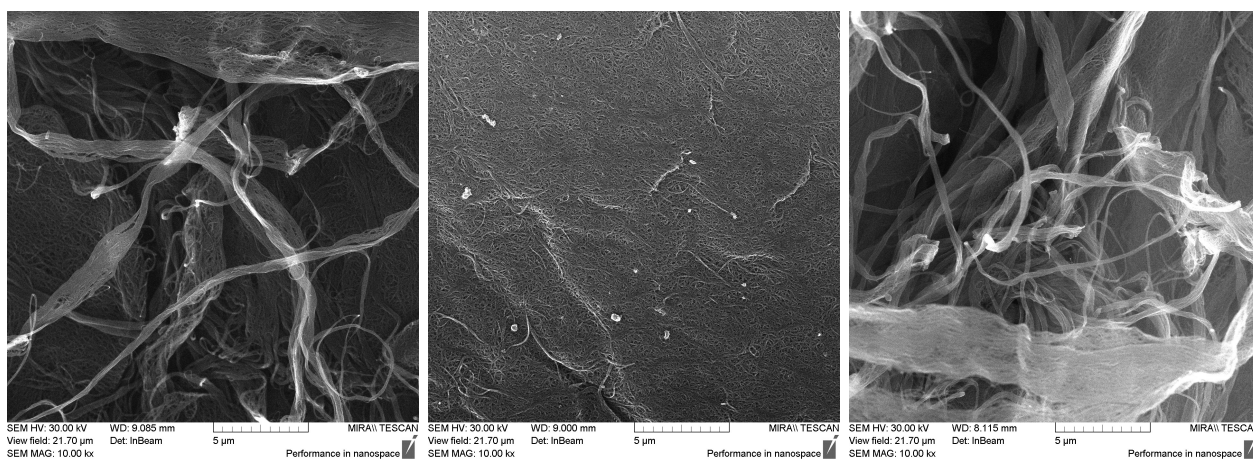
в/с

Рис. 1 СЭМ микрофотографии УНТ (а, в, д) и легированных азотом УНТ (вариант 3) (б, г, е) при различных увеличениях

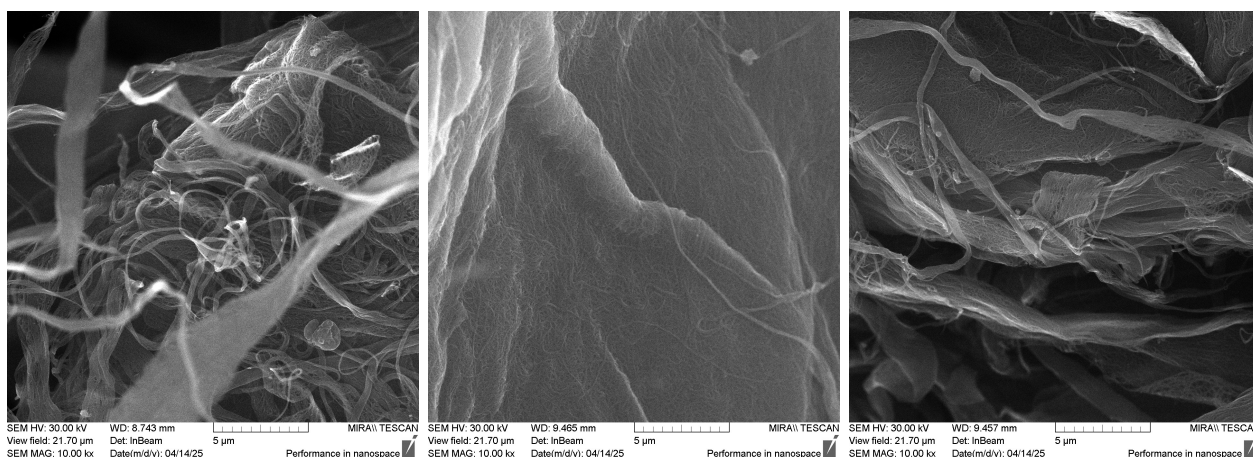
Fig. 1. SEM micrographs of CNTs (a, c, e) and nitrogen-doped CNTs (variant 3) (b, d, f) at different magnifications



e/d



d/e



e/f

Окончание рис. 1
Continuation of Fig. 1

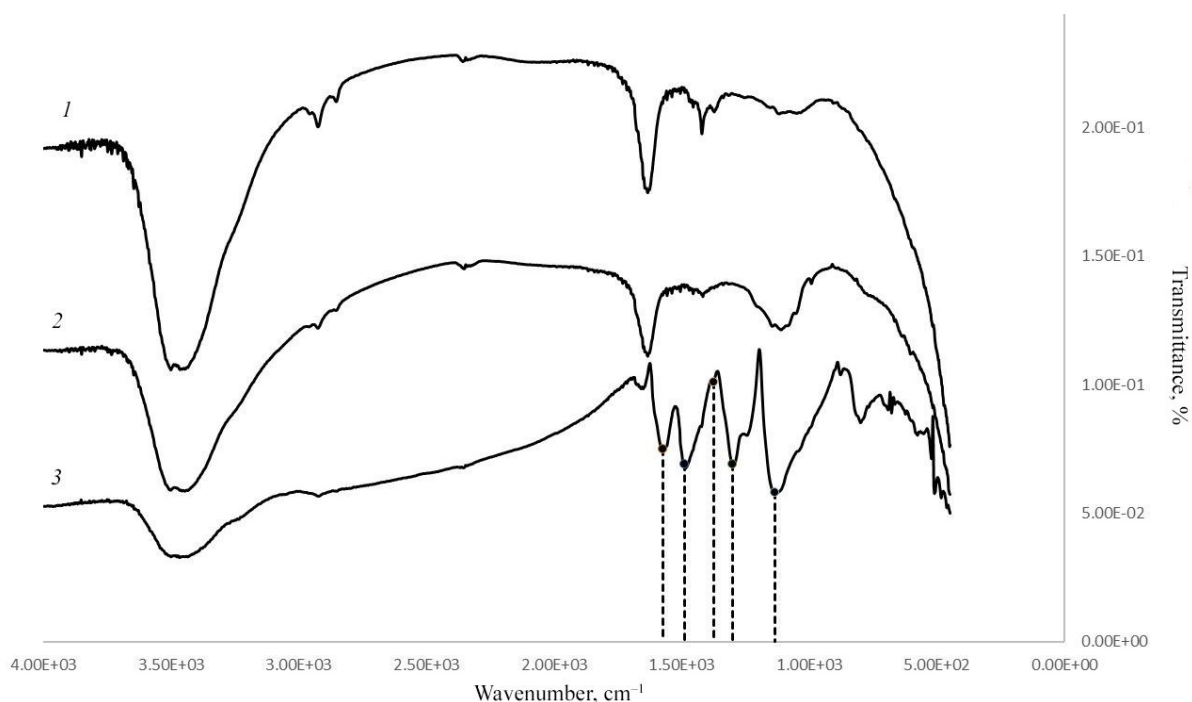


Рис. 2. ИК спектры: 1 – УНТ, 2 – легированные азотом УНТ, 3 – полианилин

Fig. 2. IR spectra: 1 – CNT, 2 – nitrogen-doped CNT, 3 – polyaniline

Таблица 3 / Table 3

Результаты элементного анализа углеродных нанотрубок

The results of the elemental analysis of carbon nanotubes

№ варианта	Содержание элементов, мас.%								
	C	N	O	Al	Si	S	Cl	Fe	Cu
Контрольный вариант	96.83	–	2.08	0.13	0.05	0.04	0.14	0.25	0.11
Вариант 3	95.02	0.94	2.75	0.52	0.05	0.11	0.08	0.16	0.22

Таблица 4 / Table 4

Структурные характеристики образцов УНТ и легированные азотом УНТ

The structural characteristics of CNT and nitrogen-doped CNT samples

Образец	Диапазон пор, Å					
	15–20	20–30	30–40	40–60	60–100	100–500
	Распределение пор по размерам, %					
Контрольный вариант	36	34	17	0.5	0	12
Вариант 3	45	38	16	0	0	0

Вид кривых имеет практически прямоугольную форму, что говорит о двойнослойной природе емкости электродов. Некоторое возрастание тока вблизи потенциала 1 В свидетельствуют о начале электролиза воды с выделением кислорода при указанном потенциале.

Из приведенных кривых были рассчитаны емкости электродов (табл. 5) в соответствии с формулой (1).

Из представленных данных видно, что легирование УНТ азотом повышает емкость электродов: для контрольного варианта эта величина составляет порядка 60 Ф/г, для ва-

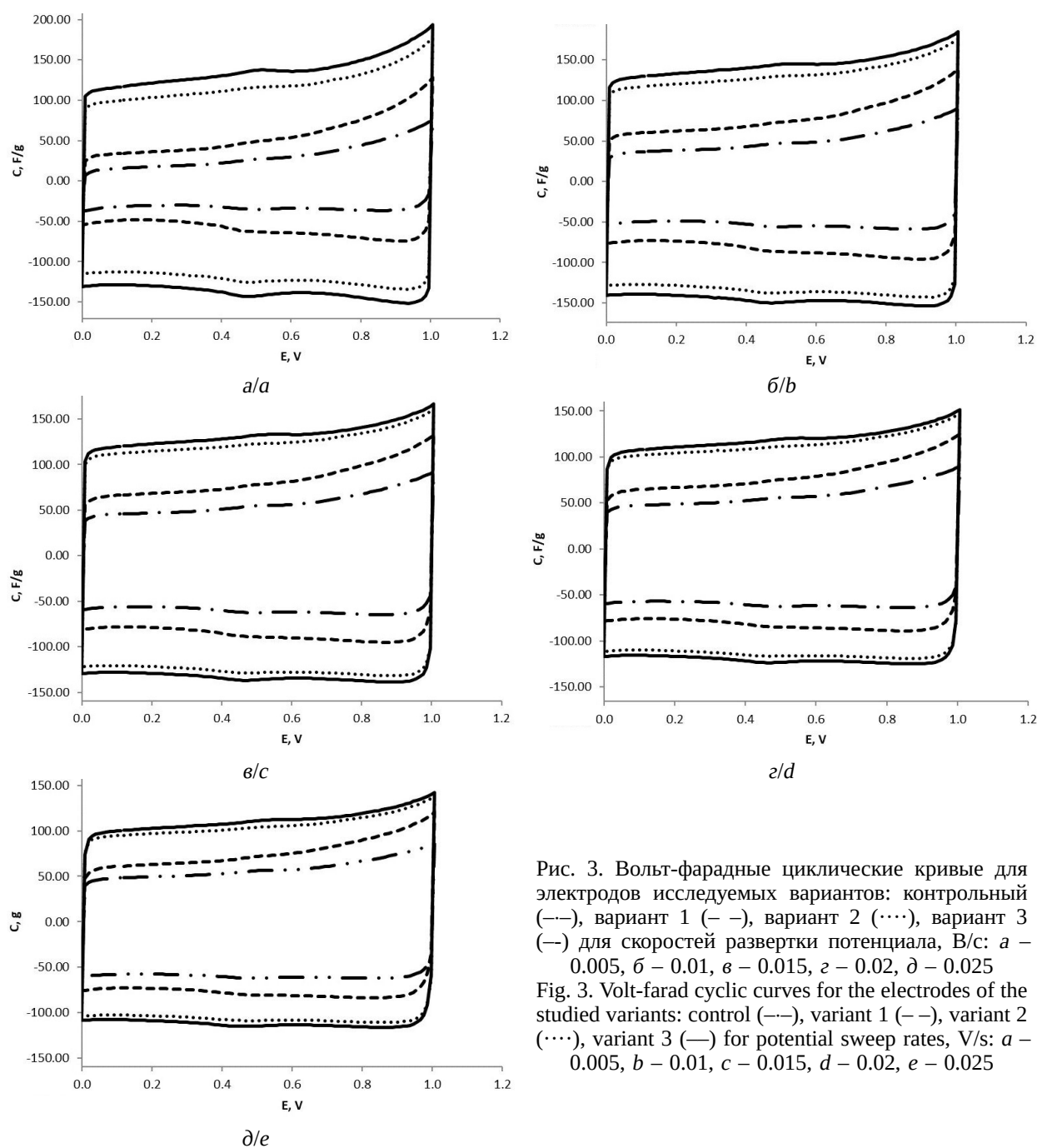


Рис. 3. Вольт-фарадные циклические кривые для электродов исследуемых вариантов: контрольный (—), вариант 1 (---), вариант 2 (····), вариант 3 (— · —) для скоростей развертки потенциала, В/с: а – 0.005, б – 0.01, в – 0.015, г – 0.02, д – 0.025

Fig. 3. Volt-farad cyclic curves for the electrodes of the studied variants: control (—), variant 1 (---), variant 2 (····), variant 3 (— · —) for potential sweep rates, V/s: a – 0.005, b – 0.01, c – 0.015, d – 0.02, e – 0.025

рианта 1 – 80 Ф/г, для вариантов 2 и 3 значение удельной емкости достигает величины 120–135 Ф/г.

На рис. 4 приведены заряд-разрядные кривые для электродов при различных токах для исследуемых электродов контрольного варианта и вариантов 1, 2, 3.

Форма гальваностатических кривых характеризуется симметричной треугольной

формой, что характерно для идеальной двойнослойной емкости.

Удельные емкости электродов, рассчитанные из гальваностатических кривых по формуле (2), представлены в табл. 6.

Данные гальваностатических исследований коррелируют со значениями, полученными методом вольтамперометрии. Легирование азотом УНТ приводит к повышению

Таблица 5 / Table 5

Значения разрядной и зарядной удельной емкости электродов контрольного и вариантов 1, 2, 3 в зависимости от скорости развертки потенциала

The values of discharge and charge specific capacity of electrodes of control, 1, 2 and 3 variants options depending on the potential sweep rate

№ варианта	Скорость развертки потенциала v , В/с									
	0.005		0.01		0.015		0.02		0.025	
	Емкость электродов, Ф/г									
	Q_+	Q	Q_+	Q	Q_+	Q	Q_+	Q	Q_+	Q
Контрольный	31 ± 8	33 ± 10	51 ± 13	54 ± 14	58 ± 13	60 ± 13	59 ± 11	61 ± 11	59 ± 10	60 ± 10
Вариант 1	67 ± 9	71 ± 10	91 ± 10	95 ± 10	84 ± 15	87 ± 14	81 ± 12	83 ± 12	77 ± 11	78 ± 11
Вариант 2	121 ± 17	122 ± 19	130 ± 20	136 ± 20	127 ± 16	127 ± 17	116 ± 14	116 ± 14	108 ± 12	108 ± 12
Вариант 3	120 ± 11	123 ± 11	134 ± 16	135 ± 15	126 ± 11	127 ± 10	115 ± 9	115 ± 9	107 ± 8	107 ± 8

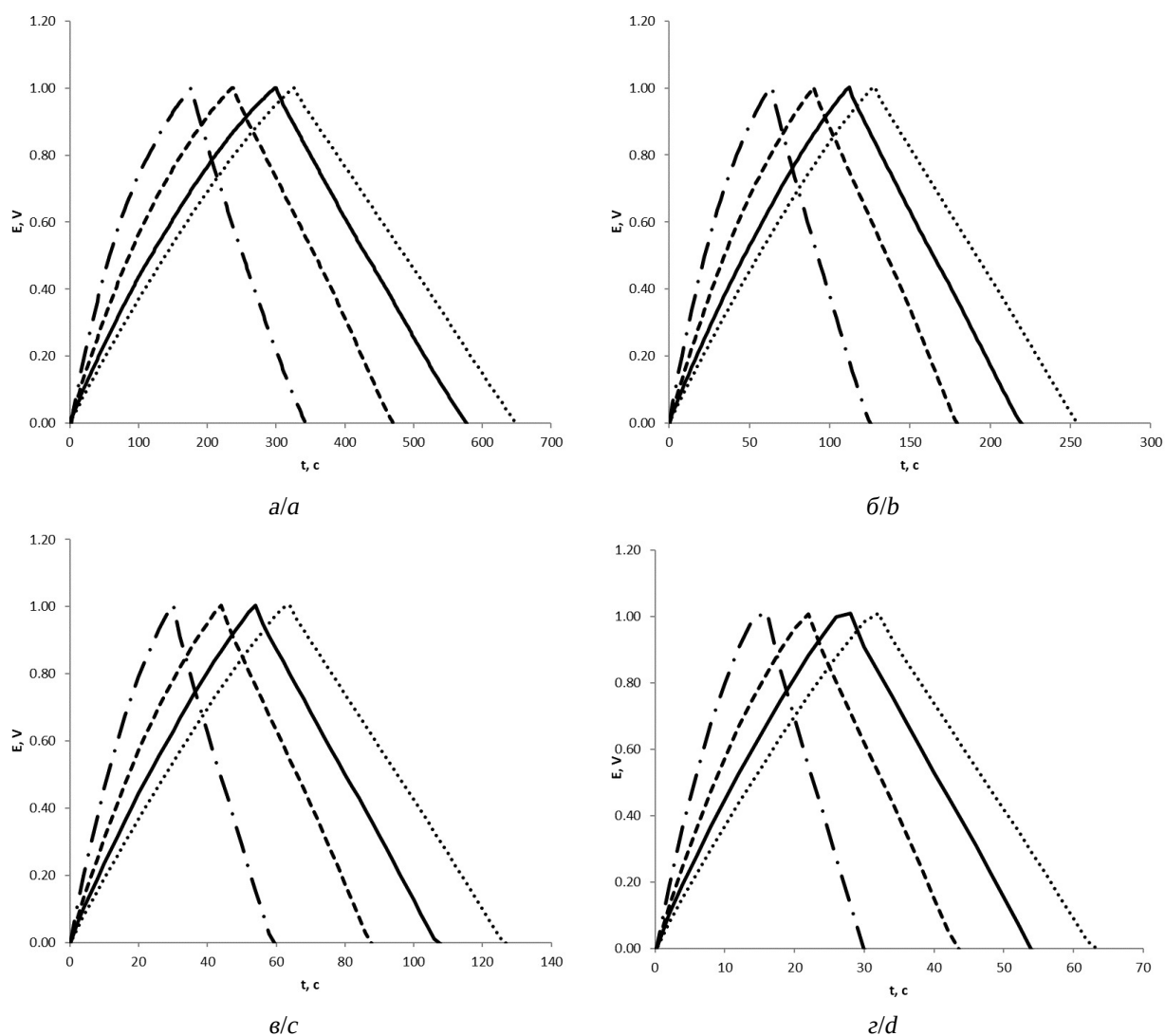


Рис. 4. Гальваностатические кривые электродов для различных образцов: контрольный (—), вариант 1 (---), вариант 2 (····) и вариант 3 (— · —) и различных токах, А: 0.002 (а), 0.005 (б), 0.01 (в), 0.02 (г)

Fig. 4. Galvanostatic curves of electrodes for different samples: control variant (—), variant 1 (---), variant 2 (····) and variant 3 (— · —) and different currents, A: 0.002 (a), 0.005 (b), 0.01 (c), 0.02 (d)

Таблица 6 / Table 6

Значения разрядной и зарядной удельной емкости электродов исследуемых вариантов в зависимости от тока заряда-разряда

The values of discharge and charge specific capacity of the electrodes of the studied variants depending on the charge-discharge current

№ варианта	Ток I , мА							
	2		5		10		20	
	Емкость электродов, Ф/г							
	Q_+	Q	Q_+	Q	Q_+	Q	Q_+	Q
Контрольный	33 ± 3	32 ± 4	30 ± 4	30 ± 4	29 ± 4	29 ± 4	29 ± 4	29 ± 4
Вариант 1	45 ± 3	44 ± 4	43 ± 4	43 ± 4	42 ± 4	42 ± 4	41 ± 4	41 ± 4
Вариант 2	65 ± 1	62 ± 4	62 ± 3	61 ± 4	61 ± 4	60 ± 4	60 ± 4	60 ± 5
Вариант 3	63 ± 1	63 ± 2	62 ± 2	62 ± 2	61 ± 2	61 ± 2	61 ± 2	60 ± 2

емкости электродов на их основе. Для контрольного варианта значение удельной емкости составляет порядка 30 Ф/г, для варианта 1 – 40 Ф/г, для вариантов 2, 3 – порядка 60 Ф/г.

Влияние значения тока заряда-разряда на удельную емкость электродов представлена на рис. 5. Из полученных данных следует, что увеличение тока практически не влияет на емкость электродов.

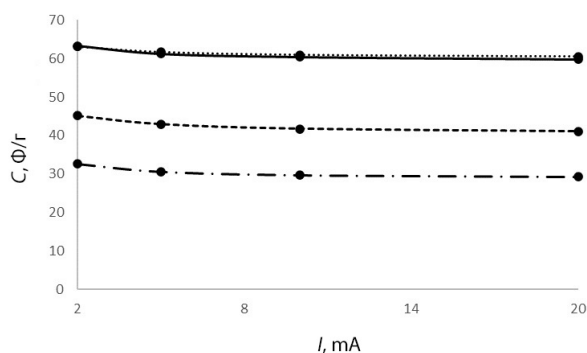


Рис. 5. Влияние тока заряда на удельную емкость электродов: контрольный вариант (---), вариант 1 (— · —), вариант 2 (—), вариант 3 (····)

Fig. 5. Effect of charging current on the specific capacity of electrodes: control variant (---), variant 1 (— · —), variant 2 (—), variant 3 (····)

ВЫВОДЫ

Разработана методика легирования азотом углеродных нанотрубок (УНТ) путем карбонизации УНТ, покрытых полианилином, который синтезирован методом химической полимеризации анилина на поверхности УНТ.

Элементный анализ, проведенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, показал наличие азота в полученном углеродном материале.

Изучение морфологии поверхности легированных азотом УНТ методом СЭМ показало, что не происходит разрушение структуры углеродных нанотрубок, т. е. легированная азотом углеродная оболочка находится на поверхности углеродных нанотрубок.

Электрохимические свойства электродов на основе легированных азотом УНТ были исследованы циклическим вольтамперометрическим и гальваностатическим методами. Было показано, что использование легированных азотом нанотрубок приводит к увеличению емкости электродов с 60 до 120 Ф·г⁻¹ по сравнению с контрольным вариантом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Goodenough J. B. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries. *Acc. Chem. Res.*, 2012, vol. 46, pp. 1053–1061. <https://doi.org/10.1021/ar2002705>

2. Naoi K., Naoi W., Aoyagi S., Miyamoto J., Kamino T. New generation “Nanohybrid Supercapacitor”. *Acc. Chem. Res.*, 2013, vol. 46, pp. 1075–1083. <https://doi.org/10.1021/ar200308h>

3. Kovalenko I., Zdyrko B., Magasinski A., Hertzberg B., Milicev Z., Burtovyy R., Luzinov I., Yushin G. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science*, 2011, vol. 333, pp. 75–79. <https://doi.org/10.1126/science.1209150>
4. Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, pp. 2483–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6)
5. Miller J. R., Burke A. F. Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications. *Electrochem. Soc. Interf.*, 2008, vol. 17, pp. 53–57.
6. Huang X., Yu H., Chen J., Lu Z., Yazami R., Hng H. H. Ultrahigh rate capabilities of lithium-ion batteries from 3d ordered hierarchically porous electrodes with entrapped active nanoparticles conformation. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 1296–1303.
7. Liu C., Li F., Ma L. P., Cheng H. M. Advanced materials for energy storage. *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, pp. E28–E62. <https://doi.org/10.1002/adma.200903328>
8. Chaudhuri R. G., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chem. Rev.*, 2012, vol. 112, pp. 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>
9. Zhu J., Yang D., Yin Z., Yan Q., Zhang H. Graphene and graphene-based materials for energy storage applications. *Small*, 2014, vol. 10, pp. 3480–3498. <https://doi.org/10.1002/smll.201303202>
10. Zhang Y. B., Small J. P., Pontius W. V., Kim P. Fabrication and electric field dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, art. 073104. <https://doi.org/10.1063/1.1862334>
11. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z., De S., McGovern I. T., Holland B., Byrne M., Gun'ko Y. K., Boland J. J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A. C., Coleman J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, vol. 3, pp. 563–568. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
12. Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y. P., Pei S. S. Graphene segregated on ni surfaces and transferred to insulators. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 93, art. 113103. <https://doi.org/10.1063/1.2982585>
13. Peng L., Xu Z., Liu Z., Wei Y., Sun H., Li Z., Zhao X., Gao C. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, art. 5716. <https://doi.org/10.1038/ncomms6716>
14. Becerril H. A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R. M., Bao Z., Chen Y. Valuation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*, 2008, vol. 2, pp. 463–470. <https://doi.org/10.1021/nn700375n>
15. Presser V., Heon M., Gogotsi Y. Carbide-derived carbons – from porous networks to nanotubes and graphene. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, vol. 21, pp. 810–833. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002094>
16. Zhang L. L., Zhao X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, pp. 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/B813846J>
17. Lu W., Hartman R., Qu L., Dai L. Nanocomposite electrodes for high-performance supercapacitors. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, vol. 2, pp. 655–660. <https://doi.org/10.1021/jz200104n>
18. Hahm M. G., Leela Mohana Reddy A., Cole D. P., Rivera M., Vento J. A., Nam J., Jung H. Y., Kim Y. L., Narayanan N. T., Hashim D. P., Galande C., Jung Y. J., Bundy M., Karna S., Ajayan P. M., Vajtai R. Carbon nanotube-nanocup hybrid structures for high power supercapacitor applications. *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, pp. 5616–5621. <https://doi.org/10.1021/nl3027372>
19. Li P., Kong C., Shang Y., Shi E., Yu Y., Qian W., Wei F., Wei J., Wang K., Zhu H., Cao A., Wu D. Highly deformation-tolerant carbon nanotube sponges as supercapacitor electrodes. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 8472–8479. <https://doi.org/10.1039/C3NR01932B>
20. Zheng Y., Li D., Ahmed Z., Park J., Zhou C., Yang C. Y. Carbon nanotube-on-graphene heterostructures. *Journal of Electronic Materials*, 2020, vol. 49, pp. 6806–6816. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08446-7>
21. You B., Wang L., Yao L., Yang J. Three dimensional n-doped graphene–CNT networks for supercapacitor. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, pp. 5016–5018. <https://doi.org/10.1039/C3CC41949E>
22. Wang S., Dryfe R. A. W. Graphene oxide-assisted deposition of carbon nanotubes on carbon cloth as advanced binder-free electrodes for flexible supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 5279–5283. <https://doi.org/10.1039/C3TA10436B>
23. Jha N., Ramesh P., Bekyarova E., Itkis M. E., Haddon R. C. High energy density supercapacitor based on a hybrid carbon nanotube–reduced graphite oxide architecture. *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, pp. 438–444. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100697>
24. Du F., Yu D., Dai L., Ganguli S., Varshney V., Roy A. K. Preparation of tunable 3d pillared carbon nanotubegraphene networks for high-performance capacitance. *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, pp. 4810–4816. <https://doi.org/10.1021/cm2021214>
25. Chmiola J., Largeot C., Taberna P. L., Simon P., Gogotsi Y. Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, vol. 47, pp. 3392–3395. <https://doi.org/10.1002/anie.200704894>
26. Morozan A., Jaouen F. Metal organic frameworks for electrochemical applications. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 9269–9290. <https://doi.org/10.1039/C2EE22989G>
27. Betard A., Fischer R. A. Metal-organic framework thin films: From fundamentals to applications. *Chem. Rev.*, 2012, vol. 112, pp. 1055–1083. <https://doi.org/10.1021/cr200167v>
28. Chen Y. Z., Wang C., Wu Z. Y., Xiong Y., Xu Q., Yu S. H., Jiang H. L. From bimetallic metal-

organic framework to porous carbon: High surface area and multicomponent active dopants for excellent electrocatalysis. *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 5010–5016. <https://doi.org/10.1002/adma.201502315>

29. Chen L. F., Zhang X. D., Liang H. W., Kong M., Guan Q. F., Chen P., Wu Z. Y., Yu S. H. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors. *Acs Nano*, 2012, vol. 6, pp. 7092–7102. <https://doi.org/10.1021/nn302147s>

30. You B., Yin P., An L. Multifunctional electroactive heteroatom-doped carbon aerogels. *Small*, 2014, vol. 10, pp. 4352–4361. <https://doi.org/10.1002/smll.201401192>

31. Titirici M., White R. J., Brun N., Budarin V. L., Su D. S., Monte F., Clark J. H., MacLachlan M. J. Sustainable carbon materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, pp. 250–290. <https://doi.org/10.1039/C4CS00232F>

32. Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, pp. 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>

33. Zhao J., Lai H., Lyu Z., Jiang Y., Xie K., Wang X., Wu Q., Yang L., In Z., Ma Y., Liu J., Hu Z. Hydrophilic hierarchical nitrogen-doped carbon nanocages for ultrahigh supercapacitive performance. *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 3541–3545. <https://doi.org/10.1002/adma.201500945>

34. Wang D. W., Li F., Chen Z. G., Lu G. Q., Cheng H. M. Synthesis and electrochemical property of boron-doped mesoporous carbon in supercapacitor. *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 7195–7200.

35. Martins Miwa T. B., da Silva R. H., Fazzio A. J. R. Electronic and transport properties of boron-doped graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, vol. 98, art. 196803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.196803>

36. Han J., Zhang L. L., Lee S., Oh J., Lee K. S., Potts J. R., Ji J., Zhao X., Ruoff R. S., Park S. Generation of b-doped graphene nanoplatelets using a solution process and their supercapacitor applications. *Acs Nano*, 2013, vol. 7, pp. 19–26. <https://doi.org/10.1021/nn3034309>

37. Chen L., Huang Z., Liang H., Gao H., Yu S. Three-Dimensional Heteroatom-Doped Carbon Nanofiber Networks Derived from Bacterial Cellulose for Supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, pp. 5104–5111. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400590>

38. Li B., Dai F., Xiao Q., Yang L., Shen J., Zhang C., Cai M. Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 9, pp. 102–106.

39. Deng Y., Xie Y., Zou K., Ji X. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 1144–1173. <https://doi.org/10.1039/C5TA08620E>

40. Cao B., Zhang B., Jiang X., Zhang Y., Pan C. Direct synthesis of high concentration n-doped coiled car-

bon nanofibers from amine flames and its electrochemical properties. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 7868–7873. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.016>

41. Qiu Y., Zhang X., Yang S. High performance supercapacitors based on highlyconductive nitrogen-doped graphene sheets. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, pp. 12554–12558. <https://doi.org/10.1039/C1CP21148J>

42. Chen P., Yang J. J., Li S. S., Wang Z., Xiao T. Y., Qian Y. H., Yu S. H. Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor. *Nano Energy*, 2013, vol. 2, pp. 249–256.

43. Wen Z., Wang X., Mao S., Bo Z., Kim H., Cui S., Lu G., Feng X., Chen J. Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high-performance supercapacitor. *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, pp. 5610–5616. <https://doi.org/10.1002/adma.201201920>

44. Jeong H. M., Lee J. W., Shin W. H., Choi Y. J., Shin H. J., Kang J. K., Choi J. W. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, pp. 2472–2477. <https://doi.org/10.1021/nl2009058>

45. Wei J., Zhou D., Sun Z., Deng Y., Xia Y., Zhao D. A controllable synthesis of rich nitrogen-doped ordered mesoporous carbon for CO₂ capture and supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, pp. 2322–2328. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202764>

46. Lin T., Chen I. W., Liu F., Yang C., Bi H., Xu F., Huang F. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage. *Science*, 2015, vol. 350, pp. 1508–1513. <https://doi.org/10.1126/science.aab3798>

47. Zhang S., Tsuzuki S., Ueno K., Dokko K., Watanabe M. Upper limit of nitrogen content in carbon materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 54, pp. 1302–1306. <https://doi.org/10.1002/anie.201410234>

48. Long C., Qi D., Wei T., Yan J., Jiang L., Fan Z. Nitrogen-doped carbon networks for high energy density supercapacitors derived from polyaniline coated bacterial cellulose. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, pp. 3953–3961. <https://doi.org/10.1002/adfm.201304269>

49. Hao L., Luo B., Li X., Jin M., Fang Y., Tang Z., Jia Y., Liang M., Thomas A., Yang J., Zhi L. Terephthalonitrile-derived nitrogen-rich networks for high performance supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 9747–9751. <https://doi.org/10.1039/C2EE22814A>

50. Guo D., Mi J., Hao G., Dong W., Xiong G., Li W., Lu A. Ionic liquid C₁₆mimBF₄ assisted synthesis of poly(benzoxazine-co-resol)-based hierarchically porous carbons with superior performance in supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, pp. 652–659. <https://doi.org/10.1039/C2EE23127A>

51. Jin Z. Y., Lu A. H., Xu Y. Y., Zhang J. T., Li W. C. Ionic liquid-assisted synthesis of microporous carbon nanosheets for use in high rate and long cycle life supercapacitors. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 3700–3705. <https://doi.org/10.1002/adma.201306273>

52. Zhu H., Yin J., Wang X., Wang H., Yang X. Microorganism-derived heteroatom-doped carbon materials for oxygen reduction and supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, pp. 1305–1312. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201643>

53. Li Z., Xu Z., Tan X., Wang H., Holt C. M. B., Stephenson T., Olsen B. C., Mitlin D. Mesoporous nitrogen-rich carbons derived from protein for ultra-high capacity battery anodes and supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, pp. 871–878. <https://doi.org/10.1039/C2EE23599D>

54. Chen X., Chen X., Xu X., Yang Z., Liu Z., Zhang L., Xu X., Chenand Y., Huang S. Sulfur-doped porous reduced graphene oxide hollow nanosphere frameworks as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction and as supercapacitor electrode materials. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, pp. 13740–13747. <https://doi.org/10.1039/C4NR04783D>

55. Parveen N., Ansari M. O., Ansaria S. A., Cho M. H. Simultaneous sulfur doping and exfoliation of graphene from graphite using an electrochemical method for supercapacitor electrode materials. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 233–240. <https://doi.org/10.1039/C5TA07963B>

56. Lai L., Yang H., Wang L., Teh B. K., Zhong J., Chou H., Chen L., Chen W., Shen Z., Ruoff R. S., Lin J. Preparation of supercapacitor electrodes through selection of graphene surface functionalities. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, pp. 5941–5951. <https://doi.org/10.1021/nn3008096>

57. Assresahegn B. D., Belanger D. Multifunctional carbon for electrochemical double-layer capacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, vol. 25, pp. 6775–6785. <https://doi.org/10.1002/adfm.201503738>

58. Shen J., Liu A., Tu Y., Foo G., Yeo C., Chan-Park M. B., Jiang R., Chen Y. How carboxylic groups improve the performance of single-walled carbon nanotube electrochemical capacitors? *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 4220–4229. <https://doi.org/10.1039/C1EE01479J>

59. Tian W., Gao Q., Tan Y., Zhang Y., Xu J., Li Z., Yang K., Zhu L., Liu Z. Three-dimensional functionalized graphenes with systematical control over the interconnected pores and surface functional groups for high energy performance supercapacitors. *Carbon*, 2015, vol. 85, pp. 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.01.001>

Поступила в редакцию 19.05.2025; одобрена после рецензирования 26.05.2025;
принята к публикации 09.06.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 19.05.2025; approved after reviewing 26.05.2025;
accepted for publication 09.06.2025; published 30.06.2025

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

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

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

Подписной индекс издания 20844. Подписку на печатные издания можно оформить в Интернет-каталоге ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе (energetica.sgu.ru)

Подписано в печать 20.06.2025. Подписано в свет 30.06.2025. Выход в свет 30.06.2025.
Формат 60 × 84 1/8. Усл. печ. л. 6.3 (6.75). Тираж 100. Заказ 64-Т

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 5 0 0 2