

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

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Cd|KOH|NiOOH

Zn|NH<sub>4</sub>Cl|MnO<sub>2</sub>

Li|LiClO<sub>4</sub>|MnO<sub>2</sub>

Pb|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|PbO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>|KOH|O<sub>2</sub>

ЭХЭ

**2021**

**ТОМ 21 № 4**

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

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 21      № 4      2021**

Основан в 2001 г.  
Выходит 4 раза в год

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

***Electrochemical Energetics***  
**Volume 21      no. 4      2021**

Founded in 2001  
4 issues per year

**Главный редактор**

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

**Заместитель главного редактора**

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

**Ответственный секретарь**

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

**Редакционная коллегия:**

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

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

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

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

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

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

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

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

**Editor-in-Chief**

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

**Deputy Editors-in-Chief**

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

**Executive Secretary**

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

**Editorial Board:**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

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

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

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

*Andrey B. Yaroslavtsev* (Russia)

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

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

<http://energetica.sgu.ru>

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

**Address for Correspondence:**

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

ISSN 1608-4039

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

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (технические науки, химические науки), 02.00.05 Электрохимия (химические науки), 02.00.04 Физическая химия (химические науки)).  
Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

### СОДЕРЖАНИЕ

*Казаринов И. А., Воронков Д. Е.,  
Годяева М. В., Олискевич В. В.,  
Никоноров П. Г., Талаловская Н. М.,  
Абрамов А. Ю.*  
Электрохимические свойства хинонов,  
антрахинонов и их производных

177

*Шпекина В. И., Коротков В. А.,  
Соловьева Н. Д.*  
Электроосаждение диоксида свинца  
на титановую подложку

191

*Гоффман В. Г., Макарова А. Д.,  
Максимова Л. А., Гороховский А. В.,  
Третьяченко Е. В., Горшков Н. В.,  
Викулова М. А., Байняшев А. М.*  
Твердый протон – проводящий  
керамический электролит  
для накопителей энергии

197

*Брудник С. В., Яковлева Е. В.,  
Горшков Н. В., Артюхов Д. И.,  
Яковлев А. В.*  
Электродный материал на основе  
многослойного оксида графена  
для химических источников тока

206

### РЕЦЕНЗИИ

*Казаринов И. А.*  
Рецензия на книгу: Macro, Micro,  
and Nano-Biosensors: Potential Applications  
and Possible Limitation / eds. Mahendra Rai,  
Anatoly Reshetilov, Yulia Plekhanova,  
Avinash P. Ingle

216

### ХРОНИКА

XVI Международная конференция  
«Актуальные проблемы преобразования  
энергии в литиевых электрохимических  
системах», г. Уфа, 20–24 сентября 2021 г.

219

Содержание журнала за 2021 г.

221

Авторский указатель тома 21, 2021 г.

225

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

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

Она содержит общую информацию о журнале: пра-  
вила оформления рукописей статей, условия подпис-  
ки, а также содержание каждого номера с краткими  
аннотациями статей на русском и английском языках

CONTENTS

*Kazarinov I. A., Voronkov D. E.,  
Godyaeva M. V., Olishevich V. V.,  
Nikanorov P. G., Talalovskaya N. M.,  
Abramov A. Yu.*  
Electrochemical properties of quinones,  
antraquinones and their derivatives –  
potential redox-systems for flow batteries **177**

*Shpekina V. I., Korotkov V. A.,  
Solovyova N. D.*  
Electrodeposition of lead dioxide  
on titanium substrate **191**

*Goffman V. G., Makarova A. D.,  
Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V.,  
Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V.,  
Vikulova M. A., Bainyashev A. M.*  
Solid proton-conducting ceramic electrolyte  
for energy storage units **197**

*Brudnik S. V., Yakovleva E. V.,  
Gorshkov N. V., Artyukhov D. I.,  
Yakovlev A. V.*  
Electrode material based on multilayer  
graphene oxide for chemical current sources **206**

---

**BOOK REVIEW**

---

*Kazarinov I. A.*  
Book review: Mahendra Rai,  
Anatoly Reshetilov, Yulia Plekhanova,  
Avinash P. Ingle, editors. Macro, Micro,  
and Nano-Biosensors: Potential Applications  
and Possible Limitation **216**

---

**CHRONICLE**

---

XVI International Conference “Topical  
problems of energy conversation in lithium  
electrochemical systems”, Ufa, September  
20–24, 2021 **219**

Table of contents 2021 **223**

Authors of the volume 21, 2021 **226**

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

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

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

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 177–190

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 177–190

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-177-190>

Научная статья  
УДК 544.6.076.32

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИНОНОВ, АНТРАХИНОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ РЕДОКС-СИСТЕМ ДЛЯ ПРОТОЧНЫХ БАТАРЕЙ

И. А. Казаринов<sup>1✉</sup>, Д. Е. Воронков<sup>1</sup>, М. В. Годяева<sup>1</sup>, В. В. Олискевич<sup>2</sup>,  
П. Г. Никоноров<sup>2</sup>, Н. М. Талаловская<sup>2</sup>, А. Ю. Абрамов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий  
Россия, 410005, Саратов, ул. Б. Садовая, д. 239

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

**Воронков Данила Евгеньевич**, магистрант кафедры физической химии, [voronkoff.matrixx@gmail.com](mailto:voronkoff.matrixx@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-1877-0260>

**Годяева Мария Васильевна**, магистрант кафедры физической химии, [marigodyaeva@mail.ru](mailto:marigodyaeva@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-6482-6547>

**Олискевич Владимир Владимирович**, кандидат технических наук, директор, [info@sarnii.ru](mailto:info@sarnii.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3712-0327>

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

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

**Абрамов Александр Юрьевич**, кандидат физико-математических наук, начальник отдела, [AbramovAY85@mail.ru](mailto:AbramovAY85@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-5783-3543>

**Аннотация.** Практический интерес к проточным редокс-батареям возник в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием альтернативной энергетики (солнечной, ветровой) и регулированием пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях. Оказалось, что крупномасштабные накопители энергии для компенсации колебаний выработки энергии солнцем и ветром, при производстве электромобилей и систем обеспечения электроэнергией крупных домохозяйств выгоднее реализовывать на проточных редокс-батареях. Во-первых, они очень легко масштабируются, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях, более дешевая.

В последние годы значительно вырос интерес исследователей к редокс-поведению простых и замещенных хинонов и антрахинонов как потенциальных компонентов электрохимических систем для хранения энергии. Основными преимуществами органических редокс-систем являются следующие: масштабируемость; кинетические преимущества перед используемыми редокс-системами на основе неорганических веществ; перестраиваемость – широкая возможность изменения электрохимических и химических свойств путем введения различных функциональных групп в органические молекулы; экологическая безопасность.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии проведено изучение электрохимического поведения некоторых перспективных органических систем на основе хинона, антрахинона и их аналогов для использования в качестве редокс-систем проточных батарей.

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

**Для цитирования:** Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Годяева М. В., Олискевич В. В., Никоноров П. Г., Талаловская Н. М., Абрамов А. Ю. Электрохимические свойства хинонов, антрахинонов и их производных – потенциальных редокс-систем для проточных батарей // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 177–190. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-177-190>

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

Article

**Electrochemical properties of quinones, anthraquinones and their derivatives – potential redox-systems for flow batteries**

**I. A. Kazarinov<sup>1</sup>✉, D. E. Voronkov<sup>1</sup>, M. V. Godyaeva<sup>1</sup>, V. V. Olishevich<sup>2</sup>, P. G. Nikonorov<sup>2</sup>,  
N. M. Talalovskaya<sup>2</sup>, A. Yu. Abramov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Saratov State University*

*83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia*

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

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

**Danila E. Voronkov**, voronkoff.matrixx@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1877-0260>

**Mariia V. Godyaeva**, mari.godyaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6482-6547>

**Vladimir V. Olishevich**, info@sarnii.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3712-0327>

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

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

**Aleksandr Yu. Abramov**, AbramovAY85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5783-3543>

**Abstract.** Practical interest in redox flow batteries has arisen in recent decades as a result of intensive development in the field of alternative energy (such as solar and wind) and the control of peak loads in industrial electrical networks. It turned out that large-scale energy storage systems used to compensate fluctuations in the process of solar and wind generation of energy in the production of electric vehicles and power supply systems for large households, are more profitable when working on redox flow batteries. Firstly, they are easy to scale, and secondly, the energy stored in such batteries is cheaper.

In recent years, the interest of researchers in the redox behavior of simple and substituted quinones and anthraquinones used as potential components of electrochemical energy storage systems has grown significantly. The main advantages of organic redox systems are scalability, kinetic advantages over the used redox systems based on inorganic substances, reconstructability (a wide possibility of changing electrochemical and chemical properties by introducing various functional groups into organic molecules) and environmental safety.

Therefore, in this work, the electrochemical behavior of some promising organic systems based on quinone, anthraquinone and their analogs to be used as redox systems of flow batteries was studied using the method of cyclic voltammetry.

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

**For citation:** Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Godyaeva M. V., Olishevich V. V., Nikonorov P. G., Talalovskaya N. M., Abramov A. Yu. Electrochemical properties of quinones, anthraquinones and their derivatives – potential redox-systems for flow batteries. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 177–190 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-177-190>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Замена энергии ископаемого топлива возобновляемыми источниками энергии в настоящее время увеличивается, поскольку стоимость энергии солнца и ветра быстро снижается. Последние отчеты показывают, что стоимость ветроэнергетики снизилась на 41%, солнечных фотоэлектрических установок на крыше – на 54%, а фотоэлектрических установок коммунального масштаба – на 64% [1].

Хотя стоимость электроэнергии от ветра и солнечного света резко снизилась, их широкому распространению мешает внутренняя прерывистость возобновляемых источников энергии. Безопасное, недорогое, эффективное и масштабируемое хранилище энергии может решить эту проблему.

Редокс-проточные батареи (redox-flow battery) (RFB) появились в качестве основных кандидатов для накопления энергии в средних и крупных масштабах [2]. По-

сколькo большое количество энергии вырабатывается из прерывистых возобновляемых источников, спрос на универсальное накопление энергии продолжает расти. Основным препятствием на пути широкого внедрения и глубокого проникновения на рынок является использование дорогих металлов в качестве активных компонентов в электролитах батарей [2].

Использование органических окислительно-восстановительных пар в водных или неводных электролитах является многообещающим подходом к снижению общей стоимости батарей в долгосрочной перспективе, поскольку эти материалы могут быть недорогими и доступными [3].

В последние годы значительно вырос интерес исследователей к редокс-поведению простых и замещенных хинонов и антрахинонов как потенциальных компонентов электрохимических систем для хранения энергии [4–9].

Использование хинонов и антрахинонов в органических проточных редокс-батареях имеет много преимуществ. Во-первых, масштабируемость. Во-вторых, кинетические преимущества: хинон-гидрохиноновая реакция протекает примерно в тысячу раз быстрее, чем процессы восстановления и окисления ванадия на простых недорогих углеродных электродах и не требуют дорогостоящего катализатора из драгоценных металлов. Кроме того, электрод на основе органических редокс-систем допускает более высокие зарядные напряжения, подавляя неблагоприятные реакции расщепления воды. В-третьих, стабильность. Наконец, перестраиваемость: потенциал восстановления и растворимость хинонов могут быть дополнительно оптимизированы путем введения функциональных групп, таких как  $-OH$  [5, 7, 8] или  $-SO_3$  [10–12].

Важным является поиск систем с высокой скоростью редокс-процессов, стабильностью редокс-превращений при длительном циклировании, отсутствием побочных процессов и экологически безопасных. Это определяется как природой органического

соединения, так и природой электролита и материала электрода.

Поэтому **целью** настоящей работы является изучение электрохимического поведения некоторых перспективных органических систем на основе хинона, антрахинона и их аналогов для использования в качестве редокс-систем проточных батарей

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись следующие органические вещества: гидрохинон ( $C_6H_4(OH)_2$ ), натриевая соль гидроксихинонсульфоновой кислоты, антрахинон, натриевая соль антрахинон-2-сульфоновой кислоты. Все исследуемые вещества были квалификации «ч.д.а.».

При проведении экспериментов использовались различные концентрации органических веществ, которые приготавливались растворением навесок веществ в растворе серной кислоты. Электрохимические измерения проводились в стеклянной трехэлектродной ячейке в инертной атмосфере аргона (марки А) при постоянном перемешивании электролита.

В качестве рабочих электродов использовались гладкие графитовые электроды, изготовленные из графита марки ГМЗ ТУ 48-20-90-82 (ООО «Графит Сервис»). Площадь электродов составляла  $2 \text{ см}^2$ . Непосредственно перед экспериментом проводилась обработка поверхности электродов, которая выражалась в зачистке их наждачной бумагой разной зернистости, промывании раствором горячей серной кислоты (1 : 1) и дистиллированной водой. Целью такой обработки являлось удаление с поверхности загрязнений, оставшихся там после предыдущего эксперимента.

В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭВЛ-1М1), потенциал которого составлял  $+0.201 \text{ В}$  относительно нормального водородного электрода. Электрод сравнения соединялся с ячейкой

через последовательно собранные агар-агаровый мостик, сифон с краном и капилляр Луггина.

Отсек вспомогательного электрода отделялся от рабочего отсека фильтром Шотта. Вспомогательный электрод представляет собой платиновую проволоку в виде спирали.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Электрохимическое поведение хинонов

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы, полученные на графитовом электроде в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащем 0.1 М гидрохинона при различных скоростях развертки потенциала. Видно, что в области потенциалов от -0.3 до 0.4 В присутствует один двухэлектронный пик анодного тока. Область потенциалов максимума тока и величина этого тока зависят от скорости развертки

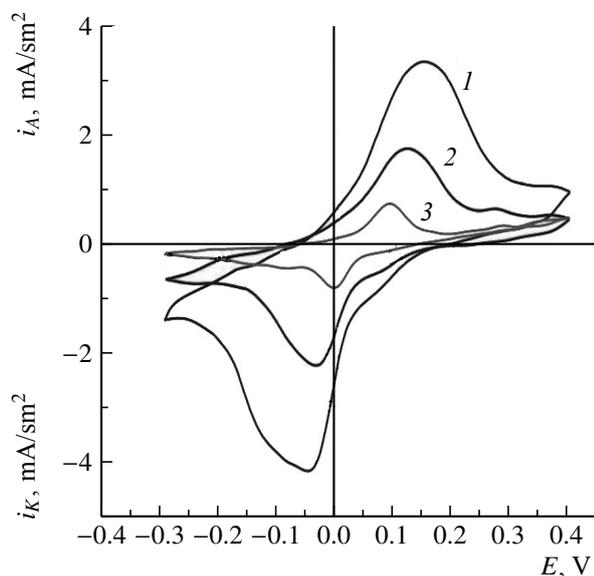
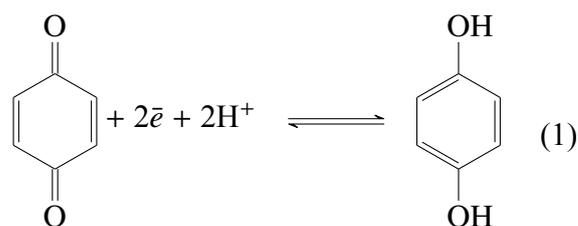


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы процессов, протекающих в 0.1 М растворе гидрохинона в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на графитовом электроде при различной скорости развертки потенциала, мВ·с<sup>-1</sup>: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

Fig. 1. Cyclic voltammograms of the processes occurring in a 0.1 M solution of hydroquinone in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on a graphite electrode at different potential sweep rates, mV·s<sup>-1</sup>: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

потенциала. Аналогичная картина наблюдается и на обратном ходе развертки потенциала: область потенциалов максимума катодного тока и его величина также зависят от скорости развертки потенциала.

Появление анодного пика связано с процессом окисления гидрохинона на электроде, а появление катодного пика – с его восстановлением по реакции



Ниже представлены зависимости плотности токов максимума процесса восстановления хинона и окисления гидрохинона на графитовом электроде от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 2).

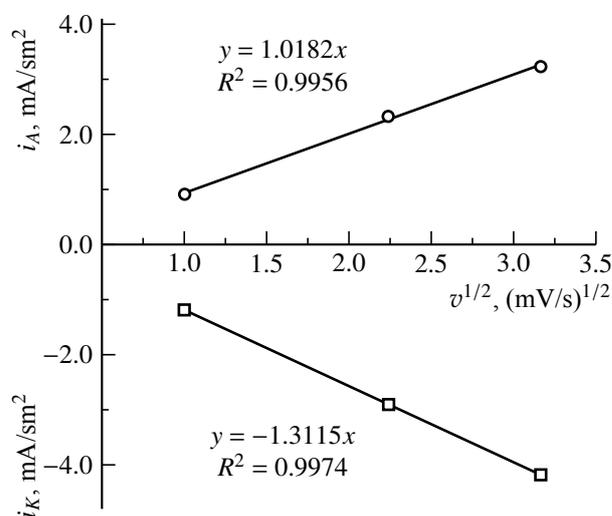


Рис. 2. Зависимость плотности токов максимума анодного окисления и катодного восстановления 0.1 М раствора гидрохинона в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на графитовом электроде от корня квадратного из скорости развертки потенциала

Fig. 2. The dependence of the current density of the maximum anodic oxidation and cathodic reduction of a 0.1 M solution of hydroquinone in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on a graphite electrode on the square root of the potential sweep rate

Величина тока максимума для обратимой системы описывается уравнением Рэндлса – Шевчика:

$$i_p = k \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C^0 \cdot v^{1/2}, \quad (2)$$

где  $i_{\max}$  – плотность тока пика, А/м<sup>2</sup>;  $k$  – константа Рэндлса – Шевчика;  $n$  – число электронов;  $D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $C$  – концентрация электрохимически активных частиц в объёме раствора, моль/м<sup>3</sup>;  $v$  – скорость развёртки потенциала, В/с.

Как видно из рис. 2, наблюдается прямая пропорциональная зависимость между плотностью максимума тока и корнем квадратным из скорости развёртки потенциала. В соответствии с уравнением (2) представленные  $i$ ,  $v^{1/2}$ -кривые легко аппроксимируются прямыми линиями, которые проходят через начало координат, что свидетельствует о диффузионной природе процессов.

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы, снятые на графитовом электроде в 0.1 М растворе гидрохинона в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с на 1–5-м циклах. В табл. 1 приведены результаты интегри-

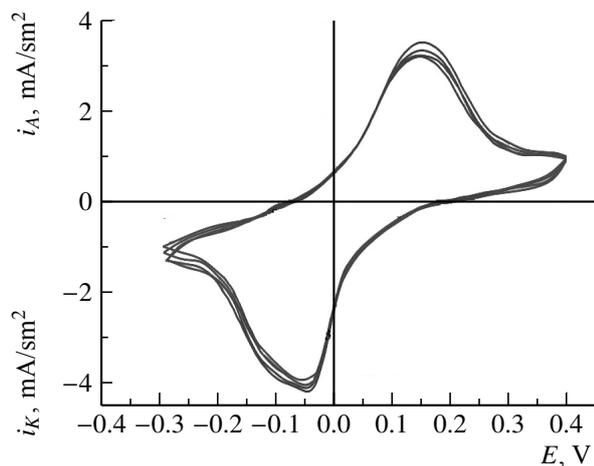


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы процессов, протекающих в 0.1 М растворе гидрохинона в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на графитовом электроде при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с на 1–5-м циклах

Fig. 3. The cyclic voltammograms of the processes occurring in a 0.1 M solution of hydroquinone in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on a graphite electrode at a potential sweep rate of 10 mV/s for 1–5th cycles

рования вольтамперных кривых. Из рис. 3 и данных, приведенных в табл. 1, следует, что в указанных условиях наблюдается высокая электрохимическая обратимость редокс-системы на основе гидрохинона в 1 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В работах [8, 12, 13] было показано, что сульфирование бензохинонов приводит к существенному изменению электрохимических и химических свойств редокс-систем. При этом редокс-потенциал полученных сульфированных бензохинонов достигал высоких положительных значений, что позволяло использовать их в качестве катодных редокс-систем в проточных батареях. С этой целью нами синтезирована натриевая соль гидросихинонсульфокислоты [14] и проведено изучение её электрохимических свойств.

Таблица 1 / Table 1

Результаты интегрирования вольтамперных кривых процессов анодного окисления и катодного восстановления гидрохинона и натриевой соли гидросихинонсульфокислоты на графитовом электроде в 1.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

The results of integration of volt-ampere curves of anodic oxidation and cathodic reduction of hydroquinone and hydroquinone sulfonic acid sodium salt on a graphite electrode in 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Электролит	Анодный процесс $Q_A$ , мКл/см <sup>2</sup>	Катодный процесс $Q_K$ , мКл/см <sup>2</sup>
1 М раствор гидрохинона в 1.0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $v = 10$ мВ/с)	74.5	77.1
0.3 М раствор натриевой соли гидросихинонсульфокислоты в 1.0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $v = 5$ мВ/с)	1250	740

На рис. 4 приведены циклические вольтамперограммы, снятые на графитовом электроде в 0.3 М растворе натриевой соли гидросихинонсульфокислоты в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с на 1–3-м циклах. Следует отметить, что сульфирование гидрохинона привело и к повышению его растворимости в растворах серной кислоты.

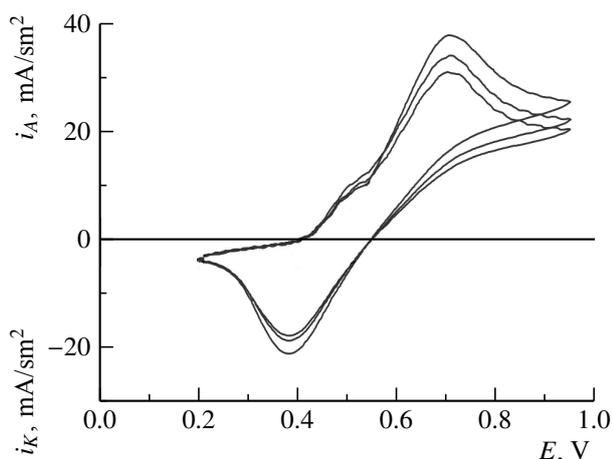


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы процессов, протекающих в 0.3 М растворе натриевой соли гидроксихинонсульфокислоты в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на графитовом электроде при скорости развертки потенциала  $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$  на 1–3-м циклах

Fig. 4. The cyclic voltammograms of the processes occurring in a 0.3 M solution of sodium hydroxyquinone sulfonic acid in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on a graphite electrode at a potential sweep rate of  $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$  for 1–3rd cycles

Из приведенных на рис. 4 вольтамперограмм видно, что сульфирование хинона привело к существенному сдвигу электродного потенциала анодного окисления в положительную сторону (около 0.5 В) и к значительному увеличению скорости электрохимического процесса (более чем в 10 раз).

В табл. 1 приведены результаты интегрирования вольтамперных кривых процессов анодного окисления и катодного восстановления натриевой соли гидроксихинонсульфокислоты на графитовом электроде в 1.0 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Из представленных данных видно, что, несмотря на высокую циклическую обратимость редокс-системы на основе сульфированного гидрохинона, наблюдается существенное превышение кулоновской емкости анодного процесса над кулоновской емкостью катодного процесса. Кроме того, отмечается и существенное различие между потенциалами максимумов токов анодного и катодного процессов: более 0.3 В. Это очень большое различие для высоко обратимых редокс-систем.

Таким образом, изучение электрохимического поведения гидрохинона в растворе серной кислоты на графитовом электроде показало, что исследуемая редокс-система характеризуется высокой обратимостью процессов электронного переноса и хорошей воспроизводимостью результатов. Естественно, редокс-система на основе чистого гидрохинона может быть использована в проточных батареях на отрицательном электроде.

Сульфирование гидрохинона позволило существенно повысить редокс-потенциал системы (более чем на 0.5 В), увеличить скорость электрохимических реакций и кулоновскую емкость. Кроме того, сульфированный гидрохинон имеет более высокую растворимость в серной кислоте по сравнению с хиноном. Однако рекомендовать полученную редокс-систему в качестве положительного электрода для проточных батарей пока еще рано. Необходимо совершенствование методики синтеза гидроксихинонсульфокислоты с целью повышения кулоновской эффективности.

#### *Электрохимическое поведение антрахинона и его производных*

На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы, полученные на графитовом электроде в растворе 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащем 0.001 М антрахинона и натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты при различных скоростях развертки потенциала.

Из рис. 5, а видно, что по своему характеру циклические вольтамперные кривые антрахинона практически не отличаются от аналогичных кривых редокс-систем на основе гидрохинонов.

В анодной области потенциалов имеется анодный пик тока при  $E = 0.120 \text{ В}$ , а в катодной области – максимум тока при  $E = -0.080 \text{ В}$  (при  $v = 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Появление анодного пика связано с процессом окисления антрахинона на электроде, а появление катодного пика – с его восстановлением по реакции

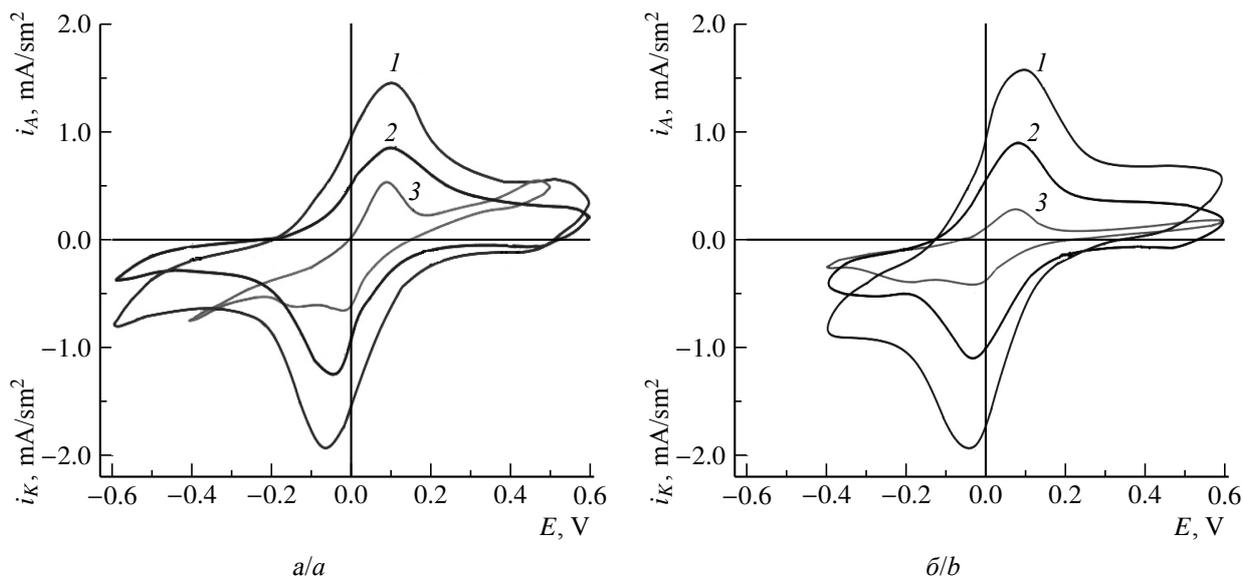
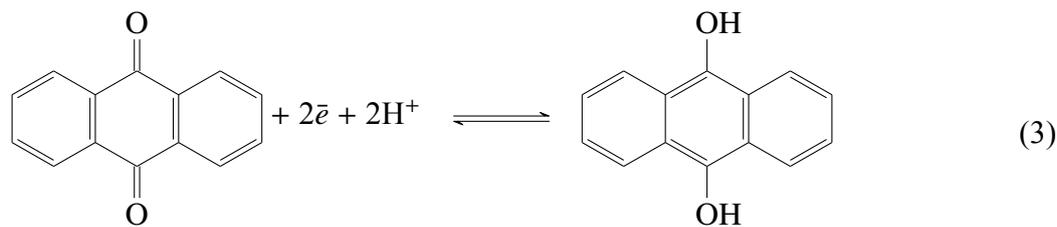


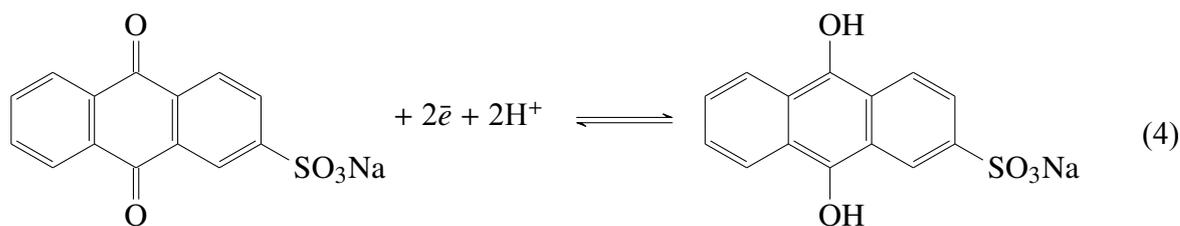
Рис. 5. Циклические вольтамперограммы процессов, протекающих в 0.001 М растворе антрахинона (а) и натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты (б) в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на графитовом электроде при различной скорости развертки потенциала,  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ : 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

Fig. 5. The cyclic voltammograms of the processes occurring in a 0.001 M solution of anthraquinone (a) and sodium salt of anthraquinone-2-sulfonic acid (b) in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on a graphite electrode at various potential sweep rates,  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ : 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

Следует также отметить, что по потенциалу процесс окисления антрахинона смещается в отрицательную сторону на 0.100–0.150 В по сравнению с процессом окисления гидрохинона

С целью повышения растворимости антрахинона был проведен синтез натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты [15].

Анодный и катодный максимумы токов на вольтамперограммах в растворе натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты (рис. 5, б) практически находятся в той же области потенциалов, что и для раствора антрахинона. Процессы окисления и восстановления натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты протекают по реакции



С ростом числа циклов редокс-превращений натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты наблюдались хорошая воспроизводимость и обратимость анодных и катодных процессов и при увеличении концентрации сульфированного антрахинона до 0.01 М в 1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 6).

Из-за малой растворимости антрахинонов не удалось увеличить их концентрацию в растворе электролита. Сульфирование антрахинона привело к повышению растворимости его в растворе серной кислоты.

При введении в раствор 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 М натриевой соли антрахинонсульфо кислоты (рис. 7) на вольтамперограммах графитового электрода также наблюдается пара пиков. Разность потенциалов катодного и анодного пиков ( $\Delta E$ ) при скоростях развертки потенциала 5 и 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  составляла 0.16 и 0.19 В соответственно. Это свидетельствует об обратимом характере электрохимических процессов в редокс-системе на основе сульфированного антрахинона, что и подтверждают данные рис. 8, на котором представлены циклические вольтампе-

рограммы 0.1 М раствора натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на графитовом электроде при скорости развертки потенциала 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  на 1–4-м циклах.

Такая же картина наблюдается и при дальнейшем повышении концентрации натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На рис. 9 и 10 приведены циклические вольтамперограммы, снятые на графитовом электроде в 0.2 М растворе антрахинон-2-сульфо кислоты в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Среднее значение формального потенциала редокс-процесса близко к  $-0.1$  В. Разность потенциалов катодного и анодного пиков ( $\Delta E$ ) при скоростях развертки потенциала 5 и 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (см. рис. 10) составляла 0.19 и 0.225 В соответственно.

Высокая обратимость редокс-системы на основе растворов натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты в 1 М серной кислоте на графитовом электроде подтверждается данными интегрирования приведенных циклических вольтамперных кривых, полученных при различной concentra-

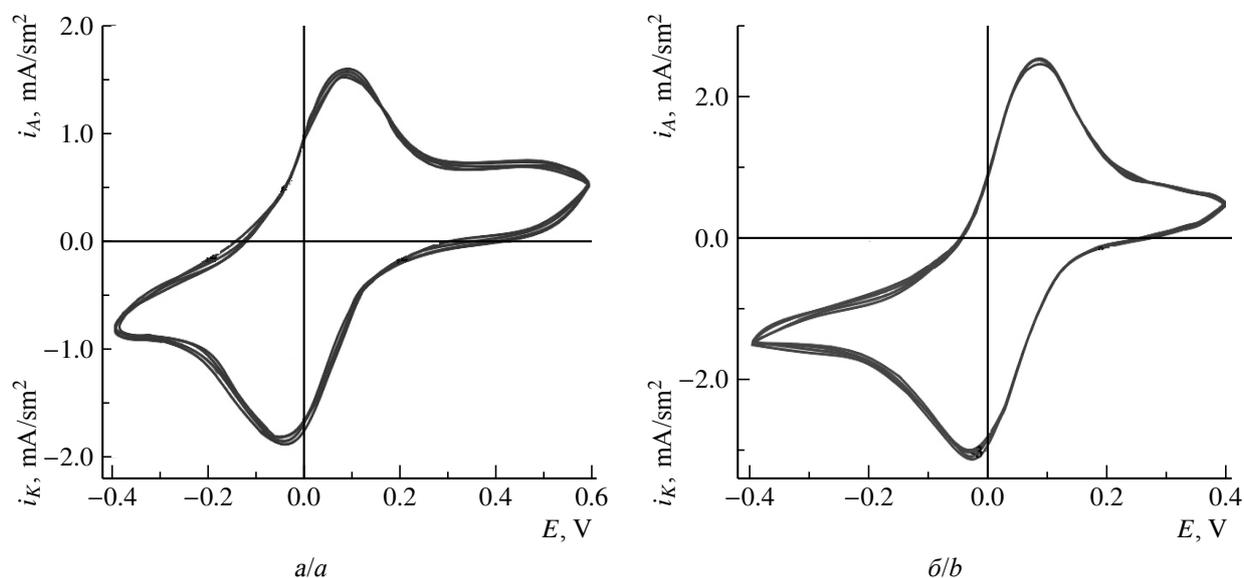


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы растворов натриевой соли антрахинон-2-сульфоновой кислоты различной концентрации в 1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на графитовом электроде при скорости развертки потенциала 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  на 1–4-м циклах, М: а – 0.001; б – 0.01

Fig. 6. The cyclic voltammograms of solutions of sodium salt of anthraquinone-2-sulfonic acid of various concentrations in 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution on a graphite electrode at a potential sweep rate of 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  for 1–4th cycles, М: а – 0.001; б – 0.01

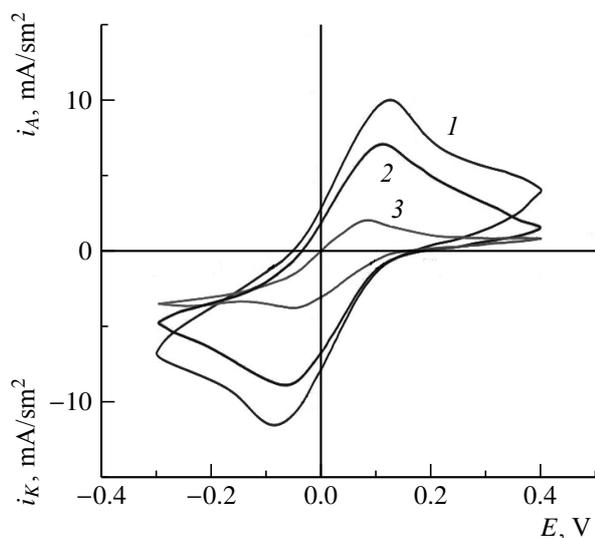


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы 0.1 М раствора натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты в 1 М  $H_2SO_4$  на графитовом электроде при различной скорости развертки потенциала,  $mV \cdot s^{-1}$ : 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

Fig. 7. The cyclic voltammograms of 0.1 M sodium salt solution of anthraquinone-2-sulfonic acid in 1 M  $H_2SO_4$  on a graphite electrode at different potential sweep rates,  $mV \cdot s^{-1}$ : 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

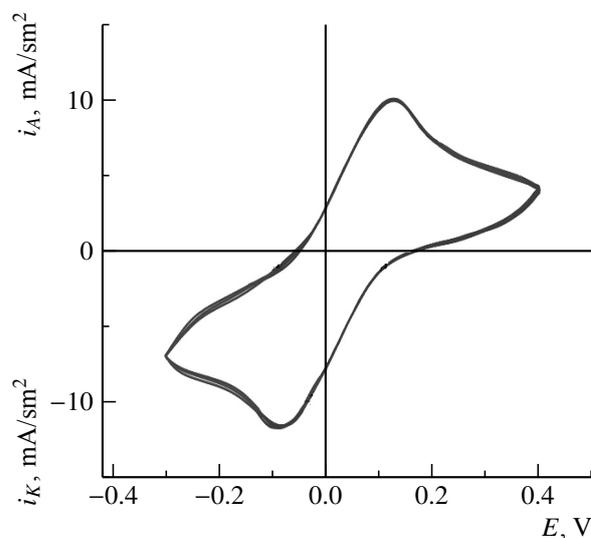


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы 0.1 М раствора натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты в 1 М  $H_2SO_4$  на графитовом электроде при скорости развертки потенциала  $10 mV \cdot s^{-1}$  на 1–4-м циклах

Fig. 8. The cyclic voltammograms of 0.1 M solution of sodium salt of anthraquinone-2-sulfonic acid in 1 M  $H_2SO_4$  on a graphite electrode at a potential sweep rate of  $10 mV \cdot s^{-1}$  for 1–4th cycles

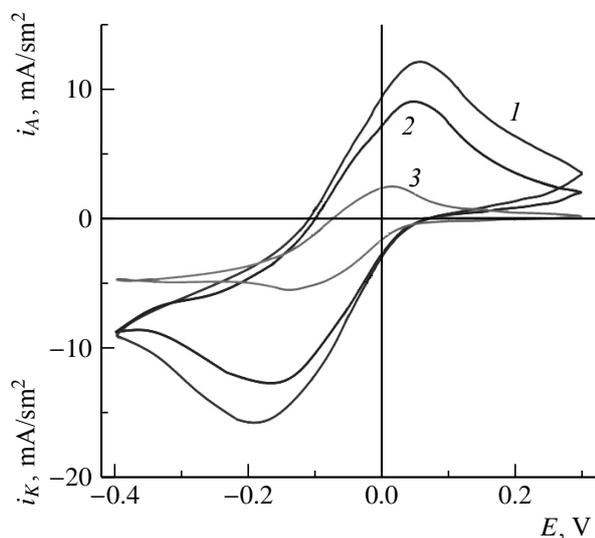


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы 0.2 М раствора натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты в 1 М  $H_2SO_4$  на графитовом электроде при различной скорости развертки потенциала,  $mV \cdot s^{-1}$ : 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

Fig. 9. The cyclic voltammograms of 0.2 M sodium salt solution of anthraquinone-2-sulfonic acid in 1 M  $H_2SO_4$  on a graphite electrode at different potential sweep rates,  $mV \cdot s^{-1}$ : 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

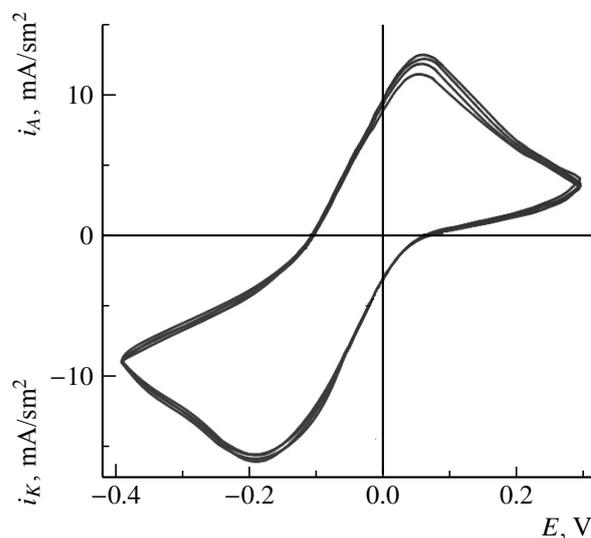


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы 0.2 М раствора натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты в 1 М  $H_2SO_4$  на графитовом электроде при скорости развертки потенциала  $10 mV \cdot s^{-1}$  на 1–4-м циклах

Fig. 10. The cyclic voltammograms of 0.2 M solution of sodium salt of anthraquinone-2-sulfonic acid in 1 M  $H_2SO_4$  on a graphite electrode at a potential sweep rate of  $10 mV \cdot s^{-1}$  for 1–4th cycles

ции соли (табл. 2). Следует также отметить, что повышение растворимости натриевой соли сульфированного антрахинона в растворе серной кислоты позволило в десять раз увеличить кулоновскую емкость электродов на основе растворов этой соли в серной кислоте.

Таблица 2 / Table 2

Результаты интегрирования вольтамперных кривых процессов анодного окисления и катодного восстановления растворов натриевой соли гидрохинон-2-сульфо кислоты на графитовом электроде в 1.0 М  $H_2SO_4$  при различной концентрации соли ( $v = 5$  мВ/с)

The results of the integration of volt-ampere curves of anodic oxidation and cathodic reduction of solutions of sodium salt of hydroquinone-2-sulfonic acid on a graphite electrode in 1.0 M  $H_2SO_4$  at various salt concentrations ( $v = 5$  mV/s)

Электролит	Анодный процесс $Q_A$ , мКл/см <sup>2</sup>	Катодный процесс $Q_K$ , мКл/см <sup>2</sup>
0.001 М антрахинон-2-сульфо кислота натриевая соль в 1 М серной кислоте	49	51
0.01 М антрахинон-2-сульфо кислота натриевая соль в 1 М серной кислоте	64	74
0.1 М антрахинон-2-сульфо кислота натриевая соль в 1 М серной кислоте	347	370
0.2 М антрахинон-2-сульфо кислота натриевая соль в 1 М серной кислоте	476	484

На рис. 11 представлены зависимости плотности токов максимума анодного окисления и катодного восстановления растворов разной концентрации натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты на графитовом электроде от квадратного корня из скорости развертки потенциала

Так же, как и при анализе вольтамперных кривых электрохимических процессов, протекающих в растворах на основе гидрохинона, наблюдается прямая пропорциональная зависимость между плотно-

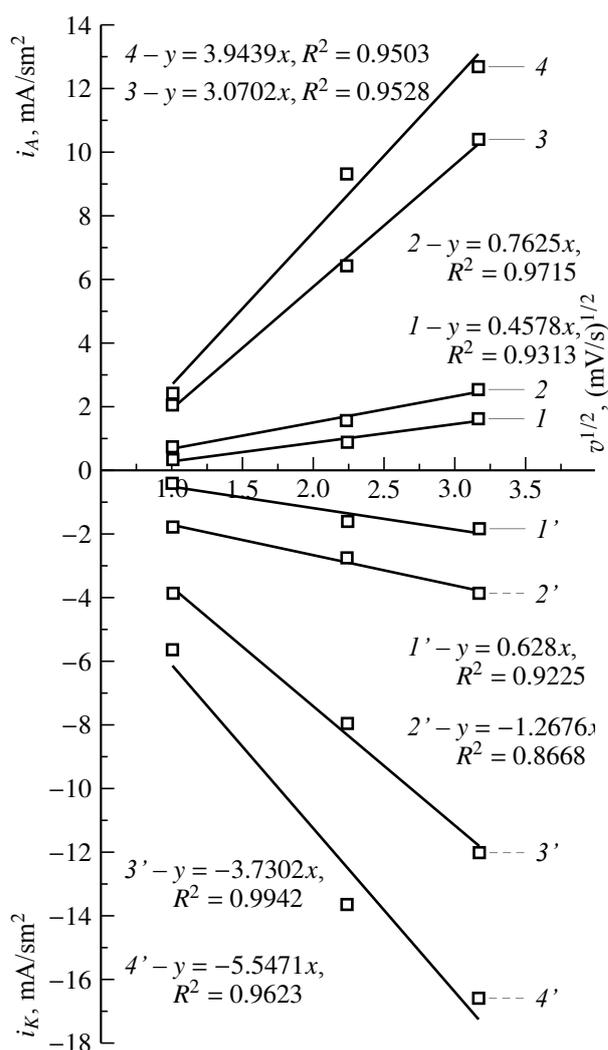


Рис. 11. Зависимость плотности токов максимума анодного окисления ( $I, 2, 3, 4$ ) и катодного восстановления ( $I', 2', 3', 4'$ ) растворов натриевой соли антрахинонсульфо кислоты на графитовом электроде в 1 М  $H_2SO_4$  от квадратного корня из скорости развертки потенциала при различной концентрации соли, М: 0.001 ( $I, I'$ ), 0.01 ( $2, 2'$ ), 0.1 ( $3, 3'$ ) и 0.2 ( $4, 4'$ )

Fig. 11. The dependence of the current density of the maximum anodic oxidation ( $I, 2, 3, 4$ ) and cathodic reduction ( $I', 2', 3', 4'$ ) of the sodium salt solutions of anthraquinone sulfonic acid on a graphite electrode in 1 M  $H_2SO_4$  on the square root of the sweep rate potential at various salt concentrations, M: 0.001 ( $I, I'$ ), 0.01 ( $2, 2'$ ), 0.1 ( $3, 3'$ ) and 0.2 ( $4, 4'$ )

стью максимума предельного диффузионного тока и корнем квадратным из скорости развертки потенциала. В этом случае  $i_{max}, v^{1/2}$ -кривые легко аппроксимируются прямыми линиями, стремящимися в нача-

ло координат, что свидетельствует о диффузионной природе процессов окисления и восстановления растворов натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты.

Из графических данных видно, что значения токов максимумов процессов анодного окисления и катодного восстановления растворов натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты ( $i_{\max}$ ) увеличиваются с увеличением концентрации соли в 1 М растворе  $H_2SO_4$  (табл. 3).

**Таблица 3 / Table 3**

Значения тока максимума, полученные при электрохимическом окислении натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты на графитовом электроде при различной её исходной концентрации ( $v = 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ )

The maximum current values obtained during the electrochemical oxidation of the sodium salt of anthraquinone-2-sulfonic acid on a graphite electrode at different initial concentrations ( $v = 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ )

Концентрация натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты, моль/л	$i_{\max}$ , $\text{мА}/\text{см}^2$
0.01	2.1
0.10	10.1
0.20	12.1

На рис. 12 зависимость величины тока максимума процесса анодного окисления от концентрации раствора антрахинон-сульфо кислоты натриевой соли представлена в координатах  $i_{\max}-\ln C$ .

Зависимость величины полученного максимального тока от концентрации натриевой соли антрахинона может быть аппроксимирована уравнением

$$i_{\max} = 17.63 + 3.36 \cdot \ln C.$$

Таким образом, методом циклической вольтамперометрии проведено изучение электрохимического поведения антрахинона и его аналога – натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты в растворе серной кислоты на графитовом электроде, что дало информацию об обратимости процессов электронного переноса и хорошей воспроизводимости результатов в процессе циклирования. Установлены диффузион-

ная природа электрохимических процессов и область потенциалов их протекания. Последнее указывает на то, что антрахиноны и сульфированные производные антра-

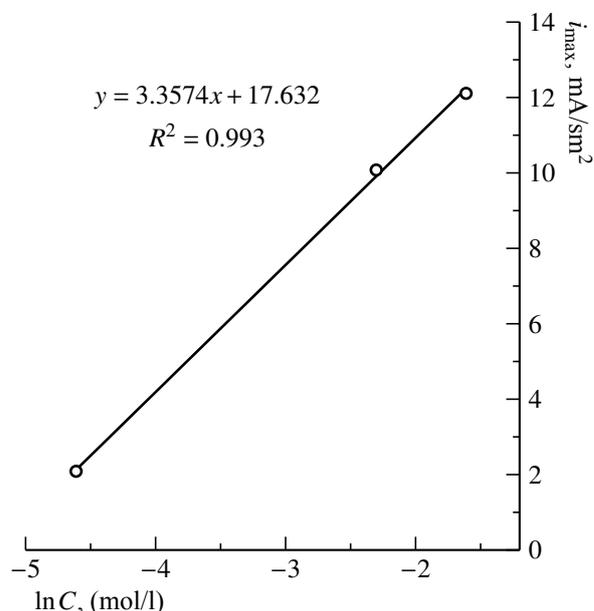


Рис. 12. Зависимость величины максимума тока процесса анодного окисления натриевой соли антрахинонсульфо кислоты от концентрации соли в 1 М растворе  $H_2SO_4$  на графитовом электроде при скорости развертки потенциала  $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

Fig. 12. The dependence of the maximum current of the anodic oxidation process of the sodium salt of anthraquinone sulfonic acid on the salt concentration in a 1 M  $H_2SO_4$  solution on a graphite electrode at a potential sweep rate of  $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

хинона могут использоваться в качестве редокс-систем в проточных батареях на отрицательном электроде.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведения хинонов, антрахинонов и их сульфированных производных с целью дальнейшего их использования в качестве редокс-систем для проточных батарей.

2. Изучение электрохимического поведения гидрохинона в растворе серной кислоты на графитовом электроде методом циклической вольтамперометрии показало, что исследуемая редокс-система характе-

ризуется высокой обратимостью процессов электронного переноса и хорошей воспроизводимостью результатов и может быть использована в проточных батареях на отрицательном электроде.

3. Сульфирование гидрохинона позволило существенно повысить редокс-потенциал системы (более чем на 0.5 В), увеличить его растворимость в серной кислоте, скорость электрохимических реакций и кулоновскую емкость. Дальнейшее совершенствование этой редокс-системы позволит использовать её в проточных батареях в качестве положительного электрода.

4. Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение антрахинона и его аналога – натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты в растворе серной кислоты на графитовом электроде. Установлены области потенциалов окислительно-восстановительных процессов, показана высокая обратимость процессов электронного переноса и хорошая воспроизводимостью результатов в процессе циклирования.

5. Показано, что сульфирование антрахинона практически не оказало влияния на величину редокс-потенциала системы,

а повышение растворимости натриевой соли сульфированного антрахинона в растворе серной кислоты позволило в десять раз увеличить кулоновскую емкость электродов на основе растворов этой соли в серной кислоте. Полученные результаты указывает на то, что антрахиноны и сульфированные производные антрахинона могут использоваться в качестве редокс-систем в проточных батареях на отрицательном электроде.

6. Установлена прямолинейная зависимость токов максимума вольтамперных кривых от квадратного корня из скорости развертки потенциала в соответствии с уравнением Рэндлса – Шевича, что свидетельствует о диффузионном контроле электрохимических реакций в изученных органических редокс-системах на основе хинонов и антрахинонов.

7. Показано, что органические соединения – хиноны, антрахиноны и их аналоги – имеют высокий потенциал для использования в проточных редокс-батареях за счет своих электрохимических свойств, относительно невысокой стоимости и экологической безопасности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Obama B. The irreversible momentum of clean energy // *Science*. 2017. Vol. 355. P. 126–129. <https://www.doi.org/10.1126/science.aam6284>
2. Huskinson B., Rugolo J., Mondal S. K., Aziz M. J. A high power density, high efficiency hydrogen–chlorine regenerative fuel cell with a low precious metal content catalyst // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. P. 8690–8698. <https://www.doi.org/10.1039/C2EE22274D>
3. Годяева М. В., Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Олискевич В. В., Остроумов И. Г. Проточные батареи на основе органических редокс-систем для крупномасштабного хранения электрической энергии // *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 2. С. 59–85. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-59-85>
4. Huskinson B., Marshak M. P., Suh C., Er S., Gerhardt M. R., Galvin C. J., Chen X., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery // *Nature*. 2014. Vol. 505. P. 195–198. <https://www.doi.org/10.1038/nature12909>
5. Song Y., Buettner G. R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide // *Free Radic Biol Med*. 2010. Vol. 49, № 6. P. 919–962. <https://www.doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.05.009>
6. Chen Q., Gerhardt M., Hartle L., Aziz M. J. A Quinone-bromide Flow Battery with 1 W/cm<sup>2</sup> Power Density // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163, № 1. P. 5010–5019. <https://www.doi.org/10.1149/2.0021601jes>
7. Lin K., Chen Q., Gerhardt M., Tong L., Kim S., Eisenach L., Valle A. Alkaline quinone flow battery // *Science*. 2015. Vol. 349, № 6255. P. 1529–1532. <https://www.doi.org/10.1126/science.aab3033>
8. Yang Z., Tong L., Tabor D., Beh E., Goulet M., Aziz M., Gordon R. Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy // *Science Advances News*. 2017. Vol. 8, № 8. P. 8–17. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201702056>

9. Kwabi D. G., Ji Y., Aziz M. J. Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries : A Critical Review // *Chemical Reviews*. 2020. Vol. 120, № 14. P. 6467–6489. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00599>
10. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Wang F., Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples // *Journal of the Electrochemical Society*. 2014. Vol. 161, № 9. P. 1371–1380. <https://www.doi.org/10.1149/2.1001409jes>
11. Aspuru-Guzik A., Er S., Suh C., Marshak M., Aspuru-Guzik A. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow // *Chemical Science*. 2015. Vol. 6. P. 885–893. <https://www.doi.org/10.1039/C4SC03030C>
12. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Krishnamoorthy S., Murali A. Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163, № 7. P. 1442–1449. <https://www.doi.org/10.1149/2.1371607jes>
13. Xu Y., Wen Y., Chenga J., Yanga Y., Xie Z., Cao G. Novel organic redox flow batteries using soluble quinonoid compounds as positive materials // *Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference*. IEEE Publication. 2009. Vol. 13. P. 24–26. <https://www.doi.org/10.1109/WNWEC.2009.5335870>
14. Способ получения 2,5-диоксибензолсульфоната калия : пат. 1436456 С Рос. Федерация ; заявл. 04.12.1986 ; опубл. 15.11.1994. 3 с.
15. Способ переработки отходов контактного антрахинона : пат. 2072353 С1 Рос. Федерация ; заявл. 03.09.1991 ; опубл. 27.01.1997. 6 с.

#### REFERENCES

1. Obama B. The irreversible momentum of clean energy. *Science*, 2017, vol. 355, pp. 126–129. <https://www.doi.org/10.1126/science.aam6284>
2. Huskinson B., Rugolo J., Mondal S. K., Aziz M. J. A high power density, high efficiency hydrogen–chlorine regenerative fuel cell with a low precious metalcontent catalyst. *Energy Environ*, 2012, vol. 5, pp. 8690–8698. <https://www.doi.org/10.1039/C2EE22274D>
3. Godyaeva M. V., Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Olishevich V. V., Ostroumov I. G. Flow batteries based on organic redox-systems for large-scale electric energy storage. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 59–85 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-59-85>
4. Huskinson B., Marshak M. P., Suh C., Er S., Gerhardt M. R., Galvin C. J., Chen X., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery. *Nature*, 2014, vol. 505, pp. 195–198. <https://www.doi.org/10.1038/nature12909>
5. Song Y., Buettner G. R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide. *Free Radic Biol Med*, 2010, vol. 49, no. 6, pp. 919–962. <https://www.doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.05.009>
6. Chen Q., Gerhardt M., Hartle L., Aziz M. J. A Quinone-bromide Flow Battery with 1 W/cm<sup>2</sup> Power Density. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 1, pp. 5010–5019. <https://www.doi.org/10.1149/2.0021601jes>
7. Lin K., Chen Q., Gerhardt M., Tong L., Kim S., Eisenach L., Valle A. Alkaline quinone flow battery. *Science*, 2015, vol. 349, no. 6255, pp. 1529–1532. <https://www.doi.org/10.1126/science.aab3033>
8. Yang Z., Tong L., Tabor D., Beh E., Goulet M., Aziz M., Gordon R. Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy. *Science Advances News*, 2017, vol. 8, no. 8, pp. 8–17. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201702056>
9. Kwabi D. G., Ji Y., Aziz M. J. Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries : A Critical Review. *Chemical Reviews*, 2020, vol. 120, no. 14, pp. 6467–6489. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00599>
10. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Wang F., Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, vol. 161, no. 9, pp. 1371–1380. <https://www.doi.org/10.1149/2.1001409jes>
11. Aspuru-Guzik A., Er S., Suh C., Marshak M., Aspuru-Guzik A. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow. *Chemical Science*, 2015, vol. 6, pp. 885–893. <https://www.doi.org/10.1039/C4SC03030C>
12. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Krishnamoorthy S., Murali A., Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 7, pp. 1442–1449. <https://www.doi.org/10.1149/2.1371607jes>
13. Xu Y., Wen Y., Chenga J., Yanga Y., Xie Z., Cao G. Novel organic redox flow batteries using soluble quinonoid compounds as positive materials. *Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference*, IEEE

Publication, 2009, vol. 13, pp. 24–26. <https://www.doi.org/10.1109/WNWEC.2009.5335870>

14. Sharovarnikova L. A., Voronin V. G., Kapinosova L. P., Nazarchuk E. P. *Sposob polucheniya 2,5-dioksibenzolsul'fonana kaliya* [Method for Producing Potassium 2,5-dioxybenzenesulfonate]. Patent RF no. 1436456 C, 1994 (in Russian).

15. Borodovitsin V. V., Nikolaeva T. F., Shevchenko L. N., Kondratova G. B., Kolodyazhnyi V. I., Chumak V. T. *Sposob pererabotki othodov kontaktного antrahinona* [Method for Processing Waste Contact Anthraquinone]. Patent RF no. 2072353 C1, 1997 (in Russian).

---

Поступила в редакцию 09.11.2021 / После рецензирования 23.11.2021 / Принята 10.12.2021  
Received 09.11.2021 / Revised 23.11.2021 / Accepted 10.12.2021

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 191–196

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 191–196

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-191-196>

Научная статья

УДК 651.357

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДИОКСИДА СВИНЦА НА ТИТАНОВУЮ ПОДЛОЖКУ

В. И. Шпекина<sup>✉</sup>, В. А. Коротков, Н. Д. Соловьева

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

**Шпекина Варвара Игоревна**, кандидат технических наук, [vshpekina@mail.ru](mailto:vshpekina@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7197-6818>

**Коротков Василий Анатольевич** аспирант, [korotkovag@rambler.ru](mailto:korotkovag@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2390-9092>

**Соловьева Нина Дмитриевна**, профессор, доктор технических наук, [tepeti@mail.ru](mailto:tepeti@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0421-9347>

**Аннотация.** Современные технологии приводят к возобновлению интереса к физико-химическим свойствам твердых оксидных электродов. Среди них PbO<sub>2</sub>/подложка привлекает значительное внимание, благодаря его использованию в качестве электрода в резервных источниках тока. Показано, что стабильное и активное покрытие из диоксида свинца может быть изготовлено путем соответствующей предварительной обработки титановой подложки, включающей покрытие подложки коллоидным графитом.

**Ключевые слова:** диоксид свинца, титан, коллоидный графит, ультразвук, резервный источник тока

**Для цитирования:** Шпекина В. И., Коротков В. А., Соловьева Н. Д. Электроосаждение диоксида свинца на титановую подложку // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 191–196. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-191-196>

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

Article

## Electrodeposition of lead dioxide on titanium substrate

V. I. Shpekina<sup>✉</sup>, V. A. Korotkov, N. D. Solovyova

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

**Varvara I. Shpekina**, [vshpekina@mail.ru](mailto:vshpekina@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7197-6818>

**Vasiliy A. Korotkov**, [korotkovag@rambler.ru](mailto:korotkovag@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2390-9092>

**Nina D. Solovyova**, [tepeti@mail.ru](mailto:tepeti@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0421-9347>

**Abstract.** Modern technology causes the renewal of the interest to physical and chemical properties of solid oxide electrodes. Among these, PbO<sub>2</sub>/substrate has attracted considerable attention due to its application as an electrode in backup current sources. It was shown that the stable and active lead dioxide coating can be produced by appropriate pretreatment of the titanium substrate, including the coating of the substrate with colloidal graphite.

**Keywords:** lead dioxide, titanium, colloidal graphite, ultrasound, backup current source

**For citation:** Shpekina V. I., Korotkov V. A., Solovyova N. D. Electrodeposition of lead dioxide on titanium substrate. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 191–196 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-191-196>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Резервные химические источники тока (ХИТ) занимают особое место среди многообразных источников химической энергии, благодаря способности к длительному сроку хранения, сравнительно высоким энергетическим характеристикам, работоспособности в широком диапазоне температур. Отмеченными достоинствами обладают ампульные ХИТ, которые успешно применяются в тех областях техники, где требуется сочетание длительных сроков хранения, высоких энергетических характеристик и минимальной инерционности при включении [1].

Среди ряда электрохимических систем, применяемых в резервных ХИТ, неослабевающим вниманием пользуется система свинец-диоксид свинца в хлорной кислоте, обеспечивающая стабильные электрохимические характеристики в широком температурном диапазоне. Развитие массового производства данного типа резервных ИТ тормозится из-за длительности технологических процессов при изготовлении диоксид свинцовых электродов, а также невысокого коэффициента использования активной массы электрода при разряде вследствие саморазряда. Снизить указанные недостатки можно, используя современные технологии, в частности, ультразвук при электроосаждении диоксида свинца, и применяя в качестве токоведущей основы материал, обеспечивающий меньший саморазряд и хорошее сцепление с основой.

В настоящее время использование влияния ультразвука на электрохимическое поведение различных систем является активным направлением исследований. Положительное влияние ультразвука наблюдалось на процесс массопереноса [2], на активацию поверхности электрода [3], на процесс адсорбции [4].

Титановая основа способна обеспечить меньшую скорость растворения при проведении анодного процесса за счет увеличения толщины оксидной пленки на поверхности, но это приводит к возрастанию переходного сопротивления на границе титан – диоксид

свинца. Для устранения данного отрицательного явления возможно использование промежуточного электропроводного слоя, например графитового.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния ультразвукового поля и предварительной обработки титановой основы на электроосаждение диоксида свинца из кислого электролита и свойства сформированного покрытия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроосаждение  $PbO_2$  проводилось на титан марки ВТ-1 из кислых электролитов в два слоя: защитный и активный. Составы электролитов и режимы электролиза приведены в табл. 1.

Изменение анодной плотности тока ( $i_a$ ) в процессе электролиза проводилось с целью увеличения адгезии покрытия к материалу основы.

Предварительная подготовка титановой поверхности складывалась из химического обезжиривания в щелочном электролите состава:  $NaOH$  10–20 г/л,  $CaCO_3$  20–30 г/л,  $Na_3PO_4$  30–50 г/л,  $Na_2SiO_3$  3–5 г/л, препарат ОС-20 1.0 г/л при  $t = 70–90^\circ C$  в течение 30 с и снятия окалина в щелочном электролите  $NaOH$  400–600 г/л,  $NaNO_3$  100–200 г/л при  $140^\circ C$  в течение 30 с.

При создании электропроводящего слоя на титане использовался коллоидный графит (6 %), полученный в научно-исследовательской лаборатории Энгельского технологического института (филиала) Саратовского государственного университета имени Гагарина Ю. А.

Коллоидный графит наносился на титан путем окунания рабочего электрода в коллоидную композицию на 30 с и сушки на воздухе.

Толщина электроосажденного диоксида свинца измерялась микрометром ГОСТ 6207–90. Сцепление покрытия с материалом основы оценивалось по изгибу электрода на  $90^\circ C$ .

**Таблица 1 / Table 1**

Составы электролитов и режимы электролизов при электроосаждении PbO<sub>2</sub> на титановую подложку  
 The electrolyte compositions and electrolysis regimes for PbO<sub>2</sub> electrodeposition on titanium substrate

Слой PbO <sub>2</sub>	Состав электролита, г/л	t, °C	Режим электролиза	
			i <sub>a</sub> , mA/cm <sup>2</sup>	τ, мин
Защитный	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 130	60	50	15
			10	5
Активный	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 150 HNO <sub>3</sub> – 33 CH <sub>3</sub> COOH – 56	50	5	5
			10	10
			15	5
			20	5
			25	5

Кинетика электроосаждения PbO<sub>2</sub> на титановую основу изучалась в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока от 5 до 50 mA/cm<sup>2</sup> из раствора Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 130 г/л на потенциостате Р-8S (ООО «Элинс», Россия).

Измерения потенциалов рабочих электродов проводились относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения.

Исследовалось влияние ультразвукового поля на скорость осаждения PbO<sub>2</sub> и разрядные характеристики электрохимической системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>. Использовалась ультразвуковая установка УЗУ-0.25, применяемая в гальванике.

Разряд макетов химических источников тока Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> с электролитически осажденным диоксидом свинца проводился в 40%-ном растворе HClO<sub>4</sub> объемом 20 мл при плотности тока 40 mA/cm<sup>2</sup> и температуре 25°C. В качестве анода использовался свинец марки С0.

Величину выхода по току ВТ определяли по формуле:

$$ВТ = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%,$$

где m<sub>факт</sub> – масса фактически осаждённого материала, m<sub>теор</sub> – теоретический возможный привес (в соответствии с законом Фарадея).

Коэффициент использования активной массы рассчитывался по формуле:

$$K_{\text{исп}} = \frac{C_{\text{факт}}}{q_{\text{теор}}} \cdot 100\%,$$

где C<sub>факт</sub> – фактическая емкость; q<sub>теор</sub> – теоретическая емкость

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электроосаждение защитного слоя PbO<sub>2</sub> из раствора нитрата свинца на титановую основу при плотностях тока от 5 до 50 mA/cm<sup>2</sup> показало, что при использовании титана без электропроводящего слоя повышение анодной плотности тока более 10 mA/cm<sup>2</sup> приводит к преимущественному окислению электрода (потенциал на электроде возрастает до 12–13 В). Наличие коллоидного графита на титановой основе позволяет повысить плотность тока до 40–50 mA/cm<sup>2</sup>. Однако следует отметить, что при высоких плотностях тока PbO<sub>2</sub> покрытие становится более пористым.

Исследовалось влияние толщины слоя коллоидного графита на титановой подложке на разрядное напряжение электрохимической системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>. Установлено, что после нанесения шести слоев коллоидного графита его толщина возрастает до 30 мкм (табл. 2).

Разрядные кривые макета Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> при 25°C показали, что диоксид свинца

повый электрод на титановой основе, покрытый тремя слоями коллоидного графита, имеет большую разрядную емкость (рис. 1).

Таблица 2 / Table 2

Толщина коллоидного графита на поверхности титана в зависимости от количества слоев

The thickness of the colloidal graphite on the titanium surface depending on the number of layers

Количество слоев коллоидного графита	Толщина титановой подложки, мкм	Толщина слоя коллоидного графита, мкм
3	365	10
4		20
5		25
6		30

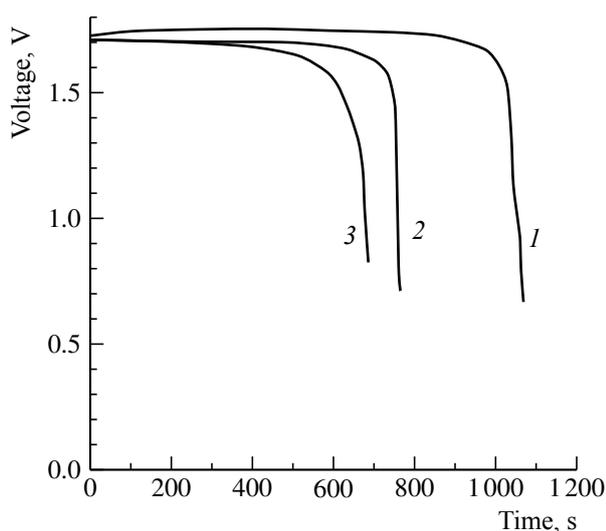


Рис. 1. Разрядные кривые макета резервного источника тока Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>  $i = 40 \text{ mA/cm}^2$  при  $t = 25^\circ\text{C}$ . Диоксид свинца наносился на титан, покрытый различным количеством слоев коллоидного графита: 1 – 3 слоя; 2 – 5 слоев; 3 – 6 слоев

Fig. 1. The discharge curves of RIT layout of Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>  $i = 40 \text{ mA/cm}^2$  at  $t = 25^\circ\text{C}$ . Lead dioxide was deposited on the titanium coated with different number of layers of the colloidal graphite: 1 – 3 layers; 2 – 5 layers; 3 – 6 layers

Вероятно, что с увеличением количества слоев коллоидного графита снижается адгезия диоксида свинца и под действием хлорной кислоты электрод начинает механически разрушаться.

Учитывая положительные влияние ультразвукового поля (УЗ) на скорость электрохимических процессов, было предложено сократить время осаждения защитного слоя до 15 мин и снизить температуру электролита до 25°C. При проведении ступенчатого режима под действием ультразвука:  $i_a = 50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 5 \text{ мин}$ ,  $i_a = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 10 \text{ мин}$ , было получено равномерное покрытие из электролита Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 130 г/л. Активный слой наносился в соответствии с режимом, представленным в табл. 1. Влияние УЗ на электроосаждение диоксида свинца из кислого электролита представлено в табл. 3.

Превышение выхода по току более 100% может быть связано с включением в состав осадка диоксида свинца молекулярной и связанной воды.

Разрядные кривые макетов источников тока с электроосажденным PbO<sub>2</sub> на титановую основу под действием УЗ (защитный слой покрытия) и без него представлены на рис. 2.

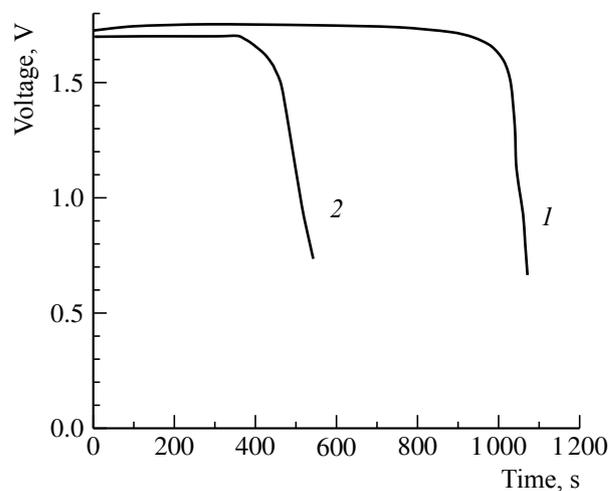


Рис. 2. Разрядные кривые макета источника тока Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> при плотности тока 40 mA/cm<sup>2</sup>, титановая подложка покрыта тремя слоями коллоидного графита: 1 – осаждение PbO<sub>2</sub> без воздействия УЗ; 2 – осаждение PbO<sub>2</sub> под действием УЗ

Fig. 2. The discharge curves of Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> current source layout at the current density of 40 mA/cm<sup>2</sup>, the titanium substrate is covered with three layers of the colloidal graphite: 1 – the deposition of PbO<sub>2</sub> without ultrasound influence; 2 – the deposition of PbO<sub>2</sub> under the influence of ultrasound

Таблица 3 / Table 3

Влияние ультразвукового поля, наличия подслоя из коллоидного графита на электроосаждение PbO<sub>2</sub>  
The influence of the ultrasound and the presence of the colloidal graphite sublayer on the electrodeposition of PbO<sub>2</sub>

Материал подложки	Количество электричества на электроосаждение, А·с/см <sup>2</sup>		Средняя толщина покрытия PbO <sub>2</sub> , мкм		Вт, %	
	в УЗ поле	без УЗ поле	в УЗ поле	без УЗ поле	в УЗ поле	без УЗ поле
Ti	50.5	50.5	53	50	62.8	57.2
Ti с коллоидным графитом	46.5	73.5	75	55	111	55.5

Таблица 4 / Table 4

Электрохимические характеристики макетов Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> при разряде плотностью тока 40 мА/см<sup>2</sup> с диоксидсвинцовыми покрытиями на титановой подложке, t = 25°C

The electrochemical characteristics of Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> layouts at 40 mA/cm<sup>2</sup> current density discharge with lead dioxide coatings on the titanium substrate, t = 25°C

Материал подложки	Осаждение в УЗ поле			Осаждение в отсутствие УЗ поля		
	Теоретическая емкость, А·с/см <sup>2</sup>	Емкость по разрядным кривым, А·с/см <sup>2</sup>	К <sub>исп</sub> , %	Теоретическая емкость, А·с/см <sup>2</sup>	Емкость по разрядным кривым, А·с/см <sup>2</sup>	К <sub>исп</sub> , %
Титан	31.7	14	44	28.8	26.8	93
Титан с коллоидным графитом	48.3	16.4	34	40.4	37.6	96

Электрохимические характеристики макетов Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> с изучаемым катодом представлены в табл. 4.

Несмотря на высокий выход по току, PbO<sub>2</sub>, полученный на титане, покрытом коллоидным графитом под действием ультразвука, имеет низкую разрядную емкость. Причиной является неудовлетворительная адгезия. В результате в процессе разряда часть активной массы отслаивается и осыпается на дно ячейки.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-2919121/1).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов позволяет рекомендовать электроосаждение PbO<sub>2</sub> на титановую подложку, покрытую коллоидным графитом, без ультразвукового воздействия. Использование титана сокращает число операций по предварительной обработке поверхности используемых в производстве стальных подложек, обеспечивает требуемые разрядные характеристики электрохимической системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This research was financially supported by RFBR according to the research project No. 18-2919121/1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нижниковский Е. А. Современные электрохимические источники тока. М. : Радиотехника. 2015. 294 с.
2. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Mason T. J., Walton D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound : Mass transport effects // J. Appl.

Electrochem. 1996. Vol. 26. P. 775–784. <https://doi.org/10.1007/BF00683739>

3. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Sanders G. H. W., Booth J. Voltammetry in the presence of ultrasound. Sonovoltammetry and surface effect // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. P. 12410–12410.

4. Walton D. J., Phull S. S., Chyla A., Lorimer J. P., Mason T. J., Burke L. D., Murphy M., Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D. Sonovoltammetry at platinum electrodes : Surface phenomena and mass transport processes // *J. Appl. Electrochem.* 1995. Vol. 25. P. 1083–1090.

#### REFERENCES

1. Nizhnikovskij E. A. *Sovremennye jelektro-khimicheskie istochniki toka* [Modern Electrochemical Current Sources]. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2015. 294 p. (in Russian).

2. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Mason T. J., Walton D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound : Mass transport effects. *J. Appl. Electrochem.*, 1996, vol. 26, pp. 775–784. <https://doi.org/10.1007/BF00683739>

3. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Sanders G. H. W., Booth J. Voltammetry in the presence of ultrasound. Sonovoltammetry and surface effect. *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, pp. 12410–12410.

4. Walton D. J., Phull S. S., Chyla A., Lorimer J. P., Mason T. J., Burke L. D., Murphy M., Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D. Sonovoltammetry at platinum electrodes : Surface phenomena and mass transport processes. *J. Appl. Electrochem.*, 1995, vol. 25, pp. 1083–1090.

---

Поступила в редакцию 29.10.2021 / После рецензирования 11.11.2021 / Принята 10.12.2021  
Received 29.10.2021 / Revised 11.11.2021 / Accepted 10.12.2021

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 197–205

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

Научная статья

УДК 546.56

## ТВЕРДЫЙ ПРОТОН – ПРОВОДЯЩИЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Аннотация.** Рассмотрены электрохимические свойства полтитаната калия, синтезированного при значениях рН, изменяющихся от 3 до 8 в рабочем интервале температур от –26 до +80°C. Методом импедансной спектроскопии определены значения проводимости и энергии активации. Рассматривается применение полученного материала в качестве керамического твёрдого электролита в накопителях энергии, эксплуатирующихся при низких температурах в районах Крайнего Севера.

**Ключевые слова:** полтитанат калия, отрицательные температуры, импеданс, проводимость, накопитель энергии

**Для цитирования:** Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Максимова Л. А., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М. Твёрдый протон – проводящий керамический электролит для накопителей энергии // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 197–205. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

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

Article

### Solid proton-conducting ceramic electrolyte for energy storage units

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

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

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

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

**Liliia A. Maksimova**, [liliamacsimova@mail.ru](mailto:liliamacsimova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4351-5739>

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

**Abstract.** The paper considers the electrochemical properties of potassium polytitanate synthesized at the values of pH varying from 3 to 8 in a wide temperature range from  $-26$  to  $+80^{\circ}\text{C}$ . The conductivity values and the activation energy were determined with the help of the method of impedance spectroscopy. The application of the obtained material used as a ceramic solid electrolyte in the energy storage units operating at low temperatures in the Far North is considered in the article.

**Keywords:** potassium polytitanate, negative temperatures, impedance, conductivity, energy storage

**For citation:** Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashiev A. M. Solid proton-conducting ceramic electrolyte for energy storage units. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

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

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется созданию накопителей энергии (НЭ) и твёрдых электролитов для эксплуатации в экстремальных условиях, в том числе для эксплуатации в условиях Крайнего Севера при низких температурах, достигающих значений до  $-60^{\circ}\text{C}$ . В связи с этим исследователи и разработчики обращают внимание на твердые полимерные и керамические электролиты [1]. Полимерные электролиты при низких температурах обладают удовлетворительными транспортными свойствами, проводимость которых варьируется в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  См/см [2]. Например, наилучшие транспортные свойства полимерных электролитов на основе мембраны Нафион-115 в форме литиевой соли демонстрируют образцы, пластифицированные высококипящими диполярными апротонными растворителями – сульфоланом, этиленкарбонатом и диглимом, а также их двух- и трёхкомпонентными смесями, проводимость которых достигает  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  См/см в интервале от  $-20$  до  $+70^{\circ}\text{C}$  [3]. В работе [4] рассматриваются полимерные матрицы на основе полинитрилов, допированные LiBr с одноатомными галогенид-анионами (от 0.05 до 3.35 моль/кг), на основе которых полу-

чены гетерогенные образцы с максимальной проводимостью  $\approx 10^{-4}$  См/см при температуре  $> 50^{\circ}\text{C}$ . Фирма «EEMBattery» (Калифорния, США) производит на основе литий-полимерных композитов аккумуляторы, работающие при температуре до  $-20^{\circ}\text{C}$ , и аккумуляторы в низкотемпературных модификациях для военного применения, работающие при температуре до  $-40^{\circ}\text{C}$ , которые сохраняют порядка 80% номинальной ёмкости, однако срок их службы составляет около 300 циклов [5].

Керамические материалы, обладающие протонной проводимостью при сравнительно низких температурах, разрабатываются для применения в накопителях энергии и для применения в топливных элементах. Например, протонпроводящий электролит пирофосфат церия, исследованный в сухой и во влажной атмосфере в диапазоне температур  $100$ – $220^{\circ}\text{C}$ , показал максимальную проводимость порядка  $2.1 \cdot 10^{-4}$  См/см при  $175^{\circ}\text{C}$  и при давлении паров воды 0.06 атм [6]. Проводимость в  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  в основном обусловлена включением воды.

Вызывает интерес сравнительно новый вид твёрдых электролитов на основе полтитанатов калия, в которых транспортные свойства связаны с ионным переносом по водороду [7]. Полтитанаты калия (ПТК) и композиционные материалы на основе

модифицированного и допированного ПТК достаточно хорошо изучены при средних и высоких температурах [8]. Квазиаморфная структура частиц ПТК при комнатной температуре построена из двойных слоёв, сформированных титан-кислородными октаэдрами (сильно искажённая слоистая структура, подобная структуре кристаллического лепидокрокита), сгруппированных в двойные цепи и состоящих из трёх- и четырёхзвенных фрагментов [9]. Стоит отметить, что носителями заряда в ПТК в широком диапазоне температур (от  $-25$  до  $+160^\circ\text{C}$ ), по-видимому, являются протоны. Перенос протонов может осуществляться по адсорбционной (12%) или кристаллизационной (1.8%) воде, входящей в структуру квазиаморфного ПТК [10].

Однако электрохимические и электрофизические свойства, такие как проводимость объёма зёрен, границ зёрен; электродный импеданс; энергия активации, связанная с транспортом в объёме зерен, границ зёрен и электрохимические свойства электродов при комнатных температурах и ниже комнатных изучены недостаточно. Также не изучено влияние степени кислотности на электрохимические свойства протонированного ПТК, в частности на проводимость и энергию активации.

Настоящая работа посвящена определению электрохимических и электрофизических характеристик ПТК при средних и низких температурах с целью применения в перспективе как твёрдого электролита в накопителях энергии, работающих при отрицательных температурах (по шкале Цельсия). Конечными пользователями результатов данной работы могут стать нефтегазодобывающие, электросетевые и «зелёные» генерирующие компании, работающие в экстремальных условиях Крайнего Севера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протонированные формы полититаната калия (ППТК) получали путём добавления к водной суспензии, содержащей ба-

зовый ПТК, определённых количеств 10%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при постоянном перемешивании до получения стабильных значений pH. Полученные суспензии отстаивали, промывали и сушили. При увеличении кислотности среды количество калия в получаемом материале снижалось при одновременном росте степени протонирования, т. е. происходило внедрение в межслоевые пространства ионов водорода с вытеснением ионов калия по механизму ионного обмена [11].

Для изучения фазового состава синтезированных материалов использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария). Как показали исследования, все образцы имели квазиаморфную структуру (рис. 1), за исключением образца, полученного при  $\text{pH} = 3.11$ .

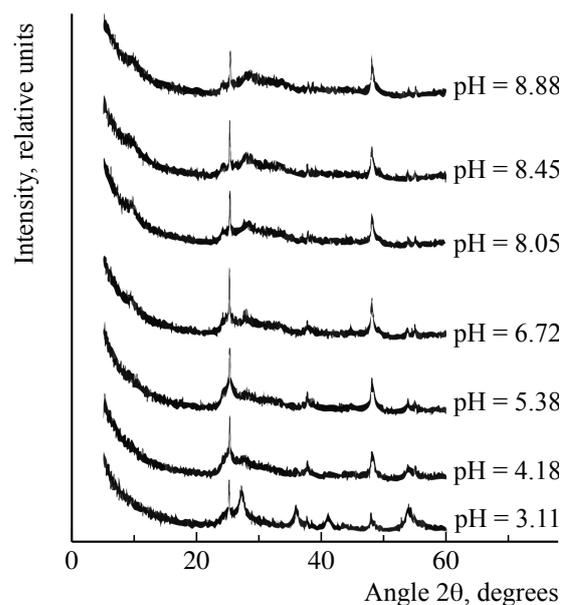


Рис. 1. Дифрактограммы протонированного ППТК, синтезированного при разных pH

Fig. 1. Diffraction patterns of the protonated PPTK synthesized at different pH levels

Термические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) и на системе совмещённого термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC1 (METTLER TOLEDO, Швейцария) в интер-

вале температур от  $-100$  до  $+700^\circ\text{C}$  со скоростью изменения температуры  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Анализ термограммы образца, полученного при  $\text{pH} = 8.88$ , показал, что при первом нагревании в интервале от  $+25$  до  $+350^\circ\text{C}$  исходный композит, начиная с температуры примерно  $+36$  и до  $+350^\circ\text{C}$ , теряет около  $14.4\%$  своей массы (адсорбционной воды), далее до  $500^\circ\text{C}$  наблюдается потеря ещё  $0.97\%$  массы уже кристаллизационной связанной воды. Охлаждение от комнатной температуры ( $+25^\circ\text{C}$ ) до  $-100^\circ\text{C}$  не зафиксировало ни одного экзотермического или эндотермического эффекта. На основании этого результата можно сделать заключение, что кристаллизационная и адсорбционная вода не претерпевает фазовых превращений. Слоистая структура полититаната калия способствует воде оставаться в том же состоянии, при котором она находится при температурах выше нуля градусов, и сохранять ионную проводимость.

Частотные зависимости комплексного импеданса  $Z^* = (Z' + i \cdot Z'')$  компактированных образцов измеряли с помощью прецизионного измерителя импеданса Novocontrol Alpha AN (Zurich Instruments, Швейцария) при шаговом изменении частоты в диапазоне частот переменного поля от  $0.01$  Гц до  $1$  МГц с амплитудой измеряемого сигнала от  $10$  до  $50$  мВ. Измерения проводимости образцов композитов осуществляли по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными из серебряной пасты «Контактол К-13» (НИИ «ГИРИКОНД», Россия). Температура изменялась ступенчато и контролировалась с помощью циркуляционного криотермостата WCR-6P (Daihan Scientific Co., Корея). По измеренным значениям импеданса  $Z'$  и  $Z''$  строили годографы импеданса в координатах Коула – Коула и вычисляли значения проводимостей – объёмной, межзёрненной и электродной, тангенса диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости. Подгонку и оптимизацию значений эквивалентной схемы проводили с помощью программы ZView (Scribner Associates, Inc., 2015).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Годографы импеданса представляют собой последовательно расположенные три дуги разного радиуса: высокочастотную, с малым радиусом, описывающую релаксацию и транспортные процессы в объёме частиц; среднечастотную, с радиусом, значительно превосходящим высокочастотный, относящуюся к переносу зарядов по границам зёрен; низкочастотную, определяющую электродные процессы. Причём центры дуг лежат значительно ниже оси реальных сопротивлений (рис. 2).

Если бы центр дуг лежал на оси  $Z'$ , то процесс можно было представить в виде эквивалентной схемы, состоящей из трёх цепочек, соединённых последовательно, состоящих из параллельно соединённых между собой резисторов и ёмкостей. Однако, как было замечено, центры дуг лежат ниже оси  $Z'$ , поэтому ёмкостные элементы были заменены на элементы с постоянной фазой CPE [12]. Соответствующая эквивалентная схема представлена на рис. 2, *г*. Элемент CPE выражается в виде зависимости импеданса  $Z_{\text{CPE}} = Y^{-1}(i\omega)^{-n}$ , где  $Y$  – фактор, отражающий комбинацию свойств, связанных как с поверхностью, так и с электроактивной частью, а  $n$  – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение. Целые значения  $n$ , равные  $1$ ,  $0$ ,  $-1$ , позволяют отнести импеданс  $Z_{\text{CPE}}$  элемента к импедансу ёмкости ( $ZC$ ), омическому сопротивлению ( $ZR$ ) и импедансу индуктивности ( $ZL$ ) соответственно. Для  $n = 0.5$  элемент  $Z_{\text{CPE}}$  соответствует импедансу Варбурга [13], который связан с диффузионными процессами. Промежуточные значения  $n$  позволяют отнести элемент  $Z_{\text{CPE}}$  к переходным процессам, связанным с суперпозицией элементов  $C$ ,  $W$ ,  $R$  и  $L$ , т. е. к плавному переходу физических процессов от одного к другому, например от ёмкостного к диффузионному, от диффузионного к резистивному.

Как видно из годографов импеданса (см. рис. 2), на низких и высоких температурах экспериментальные точки и расчётные годографы согласуются. Удовлетвори-

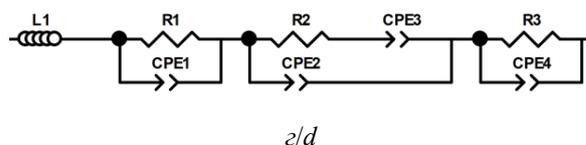
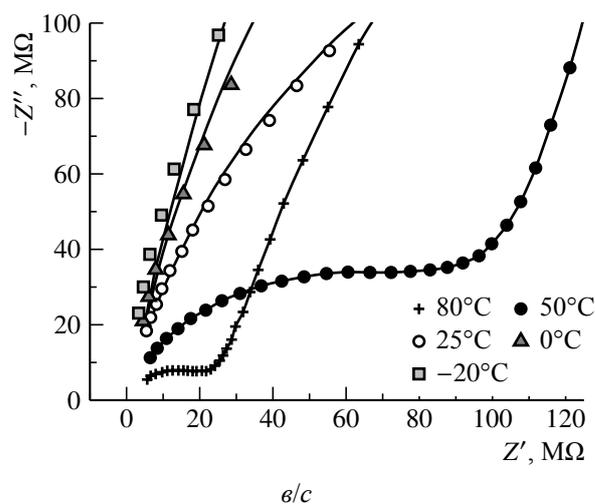
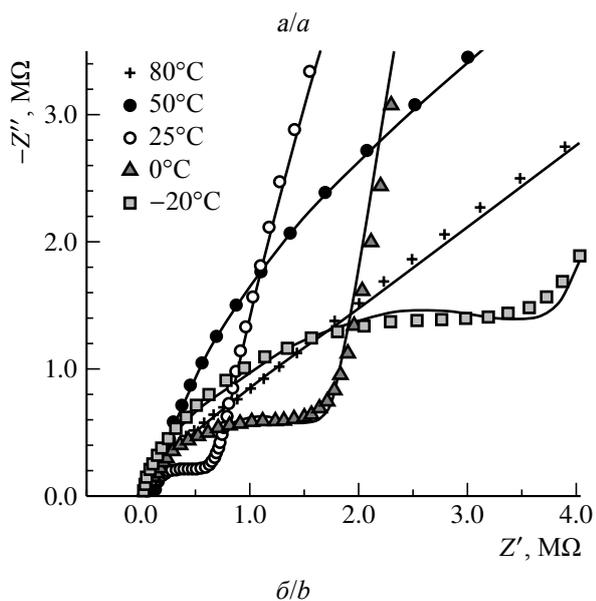
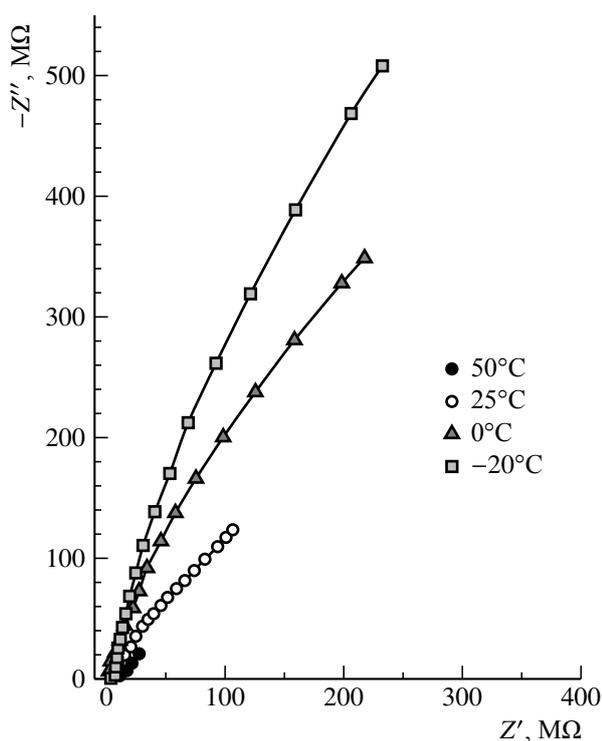


Рис. 2. Годографы импеданса образцов с  $\text{pH} = 3.11$  в разных масштабах при температурах от  $-20$  до  $+80^\circ\text{C}$  (а, б, в) и эквивалентная схема (г). Точки – экспериментальные значения импеданса, сплошные линии – расчётные годографы

Fig. 2. Impedance hodographs of the samples with the  $\text{pH} = 3.11$  on different scales at the temperatures varying from  $-20$  to  $+80^\circ\text{C}$  (a, b, c) and the equivalent circuit (d). Points being the experimental impedance values and the solid lines are calculated hodographs

тельное совпадение на высоких и низких частотах является также подтверждением соответствия выбранной эквивалентной схемы экспериментальным данным.

Температурные зависимости проводимости от обратной температуры приведены на рис. 3. Энергии активации рассчитаны для процессов транспорта в объёмах зёрен, для межзёрненного пространства и для

электродных областей. Как показали вычисления, значения проводимости изменяются в зависимости от  $\text{pH}$ . Увеличение  $\text{pH}$  приводит к снижению проводимости  $\sigma_g$  в объёме зёрен (см. рис. 3, а), но при этом энергия активации  $E_g$  не изменяется. Это может быть следствием того, что природа носителей заряда не изменяется, а их концентрация, если и изменяется, то незначительно.

Иначе ведут себя процессы, связанные с межзёрненным транспортом и электродным импедансом. В случае с межзёрненной проводимостью ( $\sigma_{gb}$ ), её значения снижаются при увеличении pH (табл. 1) и вместе с этим снижается энергия активации  $E_{gb}$  межзёрненной проводимости (см. рис. 3, б). Поведение электродного импеданса близко к поведению межзёрненного, проводимость  $\sigma_{ec}$  снижается вместе со снижением энергии активации  $E_{ec}$ .

Следует заметить, что проводимость объёма зёрен  $\sigma_g$  существенно выше проводимости  $\sigma_{gb}$  по границам зёрен (см. табл. 1). Такое поведение может быть связано с транспортом ионов водорода по структурирован-

Таблица 1 / Table 1

Значения ионной проводимости в зависимости от температуры

The values of the ionic conductivity depending on the temperature

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_g \cdot 10^7, \text{Cm/cm}$		$\sigma_{gb} \cdot 10^9, \text{Cm/cm}$	
	3.11	4.18	3.11	4.18
-20	4.9	3.4	0.2	0.07
25	28.9	20.3	0.6	0.2
80	879.4	—	2592	—

ной воде в межслойных пространствах зёрен с энергией активации  $E_g = 0.33 \text{ eV}$ . С другой стороны, основное количество адсорбционной воды собирается в межзёрненном пространстве, поэтому транспорт по неупорядоченной воде может быть более затрудните-

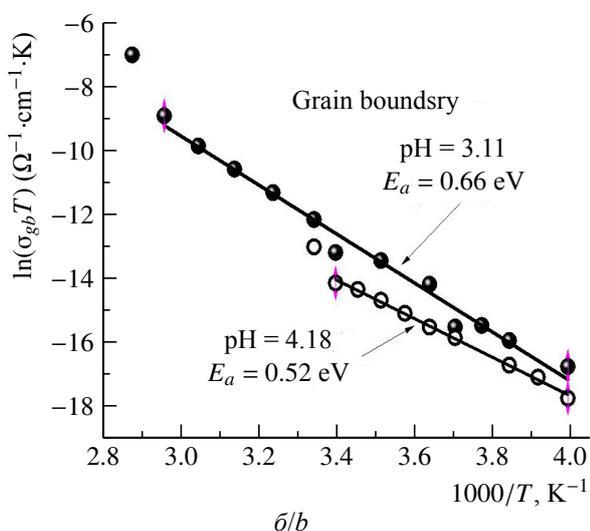
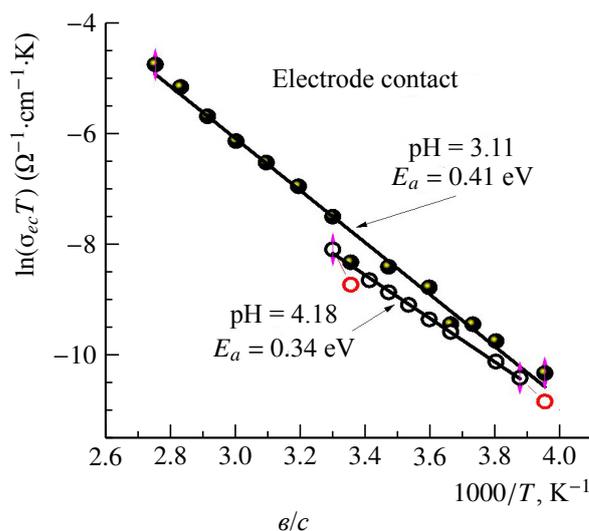
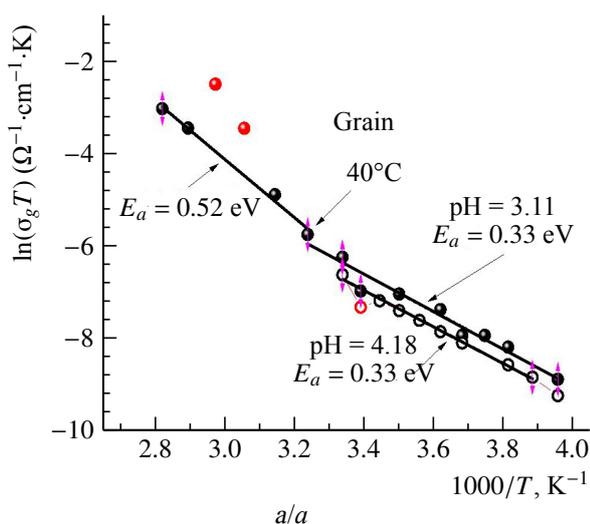


Рис. 3. Температурные зависимости энергии активации для образцов с pH = 3.11 и 4.18. Энергии активации зёрен  $E_g$  (а), границ зёрен  $E_{gb}$  (б) и электродных процессов  $E_{ec}$  (в)

Fig. 3. The temperature dependences of the activation energy for the samples with the pH level of 3.11 and 4.18. The activation energies of the grains  $E_g$  (a), the grain boundaries  $E_{gb}$  (b), and the electrode processes  $E_{ec}$  (c)

лен и энергия активации в этом случае выше ( $E_{gb} = 0.66-0.52$  eV). Чем меньше количество адсорбционной воды в межкристаллитном пространстве, тем более она упорядочена на поверхности зёрен, тем меньше, как следствие, энергия активации  $E_{gb}$ . Такое поведение согласуется с результатами, полученными в работе [14], в которой показано, что по мере снижения концентрации воды в ПТК общая энергия активации проводимости снижается. Значения энергии активации для описанных выше процессов представлены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Значения энергии активации в зависимости от pH  
The values of the activation energy depending on pH level

pH	$E_a$ , eV		
	$E_g$	$E_{gb}$	$E_{ec}$
3.11	0.33	0.66	0.41
4.18	0.33	0.52	0.34

Частотные зависимости общей проводимости  $\sigma$  для образцов, полученных при pH = 3.11 и 8.88 (рис. 4), позволяют определить низкочастотную проводимость, которую можно приблизительно охарактеризовать

как проводимость, связанную с токами утечки. Получаемые значения проводимости после экстраполяции на сверхнизкие частоты равны  $10^{-11}-10^{-8}$  См/см при температурах от  $-20$  до  $80^\circ\text{C}$  соответственно.

Следует заметить, что проводимость при pH = 8.88 на высоких частотах выше, чем проводимость образцов с pH = 3.11. И наоборот, постоянно токовая проводимость (низкочастотная) выше у образцов с pH = 3.11, чем у образцов с pH = 8.88. Полученные результаты требуют дальнейших исследований. Как показывают предварительные результаты, межслоевые расстояния в протонированных полититанатах калия могут изменяться в зависимости от степени протонирования (pH) и, как следствие, проводимость и энергия активации проводимости могут являться функциями pH.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведя анализ результатов, полученных при исследовании протонированных полититанатов калия, можно сделать вывод, что разное поведение носителей заряда в объёме зёрен и на границах зёрен, по-

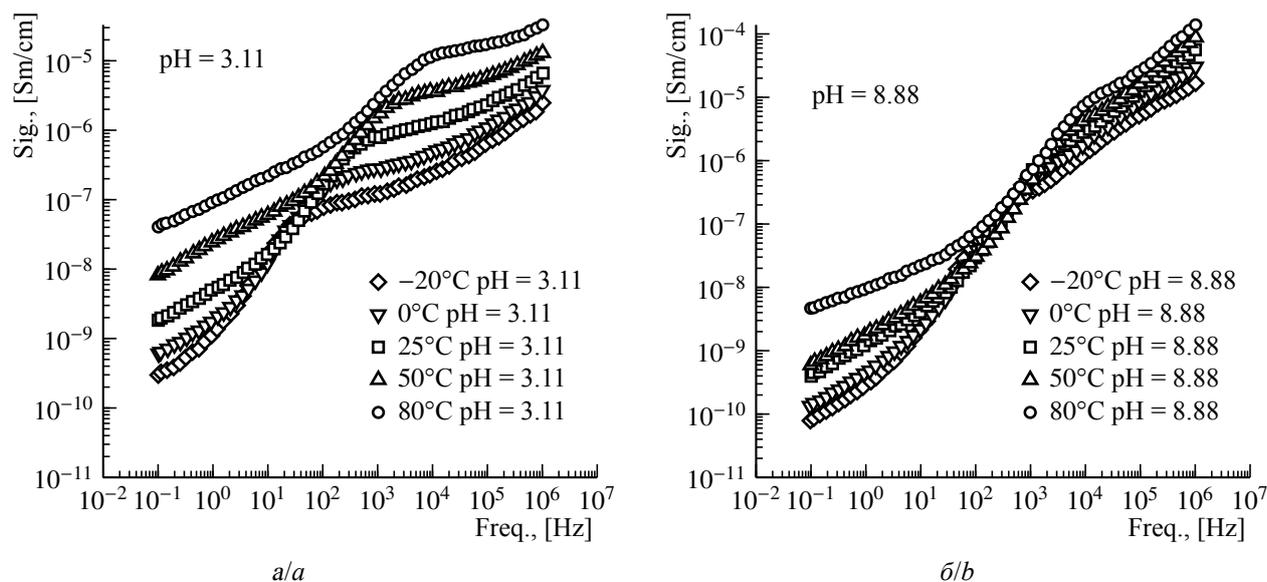


Рис. 4. Частотные зависимости проводимости от температуры для образца с pH = 3.11(a) и 8.88 (б)

Fig. 4. The frequency dependences of the conductivity for the sample having pH level of 3.11 (a) and 8.88 (b) on the temperature

видимому, связано с тем, что в слоистой структуре полититанатов калия вода находится в виде упорядоченных нанослоёв (количество кристаллизационной воды 0.97%), а на границах зёрен – в большем количестве, достигающем 14.4% в виде адсорбционной, неупорядоченной.

В работе впервые показано, что в полититанатах калия кристаллизационная и адсорбционная вода не претерпевают фазовых превращений при температурах ниже нуля градусов ( $-26^{\circ}\text{C}$ ) и энергии активации проводимостей объёма зёрен  $E_g$ , межзёренных границ  $E_{gb}$  и электродных областей  $E_{ec}$  сохраняют постоянные значения. Методом термического анализа показана неизменность фазового состава элек-

тролита, вплоть до температуры  $-100^{\circ}\text{C}$ . Максимальная проводимость  $\sigma_g$  составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  См/см при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  для образцов с  $\text{pH} = 3.88$ .

Авторы продолжают работы по дальнейшей модификации разрабатываемого твёрдого электролита с протонной проводимостью с целью увеличения его общей удельной ионной проводимости. Один из путей достижения поставленной цели – это нивелирование влияния границ зёрен (межзёренного импеданса) на общую проводимость. Разрабатываемый оксидный твёрдый электролит может найти своё применение в накопителях энергии, эксплуатируемых в районах Крайнего Севера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao H., Lian K. Characterizations of proton conducting polymer electrolytes for electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 56, № 1. P. 122–127. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.036>
2. Muthuvinayagam M., Sundaramahalingam K. Characterization of proton conducting poly ethylene oxide : Polyvinyl pyrrolidone based polymer blend electrolytes for electrochemical devices // *High Performance Polymers*. 2021. Vol. 33, № 2. P. 205–216. <https://www.doi.org/10.1177/0954008320953467>
3. Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Evshchik E. Y., Sanginov E. A., Popov N. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Conductivity of Lithium-Conducting Nafion Membranes Plasticized by Binary and Ternary Mixtures in the Sulfolan-Ethylene Carbonate-Diglyme System // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021. Vol. 57, № 8. P. 911–920. <https://www.doi.org/10.1134/S1023193521060045>
4. Yaroslavtseva T. V., Reznitskikh O. G., Sherstobitova E. A., Erkabaev A. M., Brezhestovsky M. S., Bushkova O. V. Solid polymer electrolytes in a poly(butadiene-acrylonitrile)-LiBr system // *Ionics*. 2017. Vol. 23, № 12. P. 3347–3363. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-017-2149-z>
5. Звонарев Е. Батареи и аккумуляторы компании ЕЕМВ. Год 2010 // *Электронные компоненты*. 2010. № 8. С. 63–68.
6. Singh B., Im H. N., Park J. Y., Song S. J. Electrical Behavior of  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  Electrolyte for the Application in Low-Temperature Proton-Conducting Ceramic Electrolyte Fuel Cells // *Journal of the Electrochemical Society*. 2012. Vol. 159, № 12. P. F819-F825. <https://www.doi.org/10.1149/2.055212jes>
7. Gorokhovskii A. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Tret'yachenko E. V., Telegina O. S., Sevryugin A. V. Electrophysical Properties of Ceramic Articles Based on Potassium Polytitanate Nanopowder Modified by Iron Compounds // *Glass and Ceramics*. 2015. Vol. 72, № 1–2. P. 54–56. <https://www.doi.org/10.1007/s10717-015-9722-6>
8. Goffman V., Gorokhovskiy A., Kompan M., Tret'yachenko E., Telegina O., Kovnev A., Fedorov F. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 615. P. 526–529. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.121>
9. Aguilar-González M. Á., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by  $\text{SiO}_2$  doped potassium titanate // *Materials Science and Engineering : B*. 2010. Vol. 174, № 1–3. P. 105–113.
10. Телегина О. С., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Компан М. Е., Слепцов В. В., Горшков Н. В., Ковынева Н. Н., Ковнев А. В. Характер проводимости в аморфноптитанате калия // *Электрохимическая энергетика*. 2015. Т. 15, № 1. С. 23–28.
11. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied  $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  molar ratios // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065. <https://www.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>
12. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of

(Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3-x</sub>% (K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> + lead-free ceramics // *Ferroelectrics*. 2019. Vol. 551, № 1. P. 152–177. <https://www.doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>

13. Cruz-Manzo S., Greenwood P., Chen R. An Impedance Model for EIS Analysis of Nickel Metal Hydride Batteries // *Journal of the Electrochemical*

Society. 2017. Vol. 164, № 7. P. A1446–A1453. <https://www.doi.org/10.1149/2.0431707jes>

14. Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Горшков Н. В., Телегина О. С., Ковнев А. В., Орозалиев Э. Э., Слепцов В. В. Импедансная спектроскопия полимерного композита на основе базового полититанатакалия // *Электрохимическая энергетика*. 2014. Т. 14, № 3. С. 141–148.

## REFERENCES

1. Gao H., Lian K. Characterizations of proton conducting polymer electrolytes for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 56, no. 1, pp. 122–127. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.036>

2. Muthuvinaiyagam M., Sundaramahalingam K. Characterization of proton conducting poly ethylene oxide : Polyvinyl pyrrolidone based polymer blend electrolytes for electrochemical devices. *High Performance Polymers*, 2021, vol. 33, no. 2, pp. 205–216. <https://www.doi.org/10.1177/0954008320953467>

3. Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Evshchik E. Y., Sanginov E. A., Popov N. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Conductivity of Lithium-Conducting Nafion Membranes Plasticized by Binary and Ternary Mixtures in the Sulfolan-Ethylene Carbonate-Diglyme System. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2021, vol. 57, no. 8, pp. 911–920. <https://www.doi.org/10.1134/S1023193521060045>

4. Yaroslavtseva T. V., Reznitskikh O. G., Sherstobitova E. A., Erkabaev A. M., Brezhnevskiy M. S., Bushkova O. V. Solid polymer electrolytes in a poly(butadiene-acrylonitrile)-LiBr system. *Ionics*, 2017, vol. 23, no. 12, pp. 3347–3363. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-017-2149-z>

5. Zvonarev E. EEMB Batteries and Accumulators. Year 2010. *Elektronnye komponenty* [Electronic Components], 2010, no. 8, pp. 63–68 (in Russian).

6. Singh B., Im H. N., Park J. Y., Song S. J. Electrical Behavior of CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Electrolyte for the Application in Low-Temperature Proton-Conducting Ceramic Electrolyte Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, no. 12, pp. F819–F825. <https://www.doi.org/10.1149/2.055212jes>

7. Gorokhovskii A. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Tret'yachenko E. V., Telegina O. S., Sevryugin A. V. Electrophysical Properties of Ceramic Articles Based on Potassium Polytitanate Nanopowder Modified by Iron Compounds. *Glass and Ceramics*, 2015, vol. 72, no. 1–2, pp. 54–56. <https://www.doi.org/10.1007/s10717-015-9722-6>

8. Goffman V., Gorokhovskiy A., Kompan M., Tret'yachenko E., Telegina O., Kovnev A., Fedorov F. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 615, pp. 526–529. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.121>

9. Aguilar-González M. Á., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO<sub>2</sub> doped potassium titanate. *Materials Science and Engineering : B*, 2010, vol. 174, no. 1–3, pp. 105–113.

10. Telegina O. S., Goffman V. G., Gorokhovskij A. V., Kompan M. E., Slepcov V. V., Gorshkov N. V., Kovynova N. N., Kovnev A. V. The nature conductivity in the amorphous potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 23–28 (in Russian).

11. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O molar ratios. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065. <https://www.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>

12. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3-x</sub>% (K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> + lead-free ceramics. *Ferroelectrics*, 2019, vol. 551, no. 1, pp. 152–177. <https://www.doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>

13. Cruz-Manzo S., Greenwood P., Chen R. An Impedance Model for EIS Analysis of Nickel Metal Hydride Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, vol. 164, no. 7, pp. A1446–A1453. <https://www.doi.org/10.1149/2.0431707jes>

14. Goffman V. G., Gorokhovskij A. V., Gorshkov N. V., Telegina O. S., Kovnev A. V., Oрозалиев E. E., Slepcov V. V. Impedance spectroscopy of polymer composites based on base potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2014, vol. 14, no. 3, pp. 141–148 (in Russian).

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 206–215

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 206–215

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-206-215>

Научная статья

УДК 542.9526:547.551.1

## ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

С. В. Брудник<sup>✉</sup>, Е. В. Яковлева, Н. В. Горшков, Д. И. Артюхов, А. В. Яковлев

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

**Брудник Сергей Витальевич**, аспирант, [sergbrudnik@gmail.com](mailto:sergbrudnik@gmail.com) <https://orcid.org/0000-0001-7093-6494>

**Яковлева Елена Владимировна**, кандидат химических наук, доцент, [elenayakovleva1977@list.ru](mailto:elenayakovleva1977@list.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8489-9804>

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

**Артюхов Денис Иванович**, аспирант, [mr.tokve@gmail.com](mailto:mr.tokve@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-9753-8875>

**Яковлев Андрей Васильевич**, доктор технических наук, профессор, [aw\\_71@mail.ru](mailto:aw_71@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>

**Аннотация.** Приведены результаты исследований электрохимического синтеза многослойного оксида графена, показана возможность его применения в качестве электродного материала суперконденсатора. В спиртовой суспензии толщина частиц многослойного оксида графена составляет менее 0.1 мкм с площадью более 100 мкм<sup>2</sup>. Электрод на основе оксида графена имеет высокую удельную емкость 107 Ф·г<sup>-1</sup> и высокую сохранность заряда 97% после 5000 циклов. Показано, что электрод из оксида графена обладает максимальной удельной энергией 8.7 Вт·ч·кг<sup>-1</sup> при плотности тока 0.1 А·г<sup>-1</sup> и имеет максимальную мощность 2291.1 Вт·кг<sup>-1</sup> при плотности тока 4 А·г<sup>-1</sup>. Проведены испытания литий-тионилхлоридного элемента с катодом из многослойного оксида графена на никелевой сетке. Установлено, что оксид графена, синтезированный электрохимическим методом, является перспективным электродным материалом для создания симметричного суперконденсатора.

**Ключевые слова:** оксид графена, электрохимический синтез, суперконденсатор химический источник тока

**Для цитирования:** Брудник С. В., Яковлева Е. В., Горшков Н. В., Артюхов Д. И., Яковлев А. В. Электродный материал на основе многослойного оксида графена для химических источников тока // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 206–215. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-206-215>

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

Article

### Electrode material based on multilayer graphene oxide for chemical current sources

S. V. Brudnik<sup>✉</sup>, E. V. Yakovleva, N. V. Gorshkov, D. I. Artyukhov, A. V. Yakovlev

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

**Sergei V. Brudnik**, [sergbrudnik@gmail.com](mailto:sergbrudnik@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-7093-6494>

**Elena V. Yakovleva**, [elenayakovleva1977@list.ru](mailto:elenayakovleva1977@list.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8489-9804>

**Nikolay V. Gorshkov**, [gorshkov.sstu@gmail.com](mailto:gorshkov.sstu@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>

Denis I. Artyukhov, mr.tokve@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-9753-8875>

Andrei V. Yakovlev, aw\_71@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>

**Abstract.** The results of the studies of the electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide were presented, and the possibility of using it as an electrode material of the supercapacitor was shown. In an alcohol suspension the thickness of the particles of multilayer graphene oxide was less than  $0.1 \mu\text{m}$  with an area of more than  $100 \mu\text{m}^2$ . The graphene oxide-based electrode has a high specific capacity of  $107 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  and a high charge retention rate of 97% after 5000 cycles. It was shown that the graphene oxide electrode had a maximum specific energy of  $8.7 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$  at the current density of  $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  and had a maximum power of  $2291.1 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  at the current density of  $4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ . The application of a lithium-thionyl chloride cell with a multilayer graphene oxide cathode on a nickel grid was tested. It was found that graphene oxide synthesized using the electrochemical method is a promising electrode material for creating a symmetric supercapacitor.

**Keywords:** graphene oxide electrochemical synthesis supercapacitor, chemical current source

**For citation:** Brudnik S. V., Yakovleva E. V., Gorshkov N. V., Artyukhov D. I., Yakovlev A. V. Electrode material based on multilayer graphene oxide for chemical current sources. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 206–215 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-206-215>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Растущая популярность портативных электронных устройств все больше увеличивает необходимость разработки материалов для накопления энергии. В связи с этим суперконденсаторы, которые обладают высокой удельной мощностью, возможностью быстрой зарядки и разрядки и длительным сроком службы, являются перспективными системами хранения электроэнергии с возможностью широкого применения во многих областях [1]. Традиционно различные углеродные материалы [2] использовались в данном приложении за счет большой площади поверхности и лучшей электропроводимости. Активированный уголь – один из наиболее распространенных материалов [3, 4], его площадь поверхности может достигать более  $3000 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  [5], однако только часть ее может вносить вклад в накопление энергии. Это связано с тем, что материалы на основе активированного угля имеют плохую однородность по размеру пор в диапазоне от микропор ( $\approx 0.3 \text{ нм}$ ) до макропор [6], что приводит к низкой удельной емкости [7]. Углеродные нанотрубки имеют умеренную площадь поверхности и хорошую проводимость, однако суперконденсаторы на их основе не обладают лучшими емкостными характеристиками [8, 9], произ-

водственные трудности и стоимость ограничивают их применение в устройствах хранения энергии.

В качестве перспективного электродного материала для суперконденсатора может использоваться графен и его производные (оксид графена и восстановленный оксид графена). Наиболее цитируемым в литературе методом синтеза оксида графена является метод Хаммерса [10, 11], в котором реакция окисления протекает через стадию образования интеркалированных соединений графита. Главным недостатком данного метода синтеза является применение перманганата калия и концентрированной серной кислоты. Альтернативным методом синтеза оксида графена является электрохимический метод [12–14], который, в отличие от химического, обеспечивает высокую однородность гранулометрического и химического состава частиц оксида графена [15].

Электродные материалы на основе оксида графена для суперконденсаторов, синтезированного методом Хаммерса, имеют высокую удельную емкость, которая может достигать  $300 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  [16]. Накопление электрохимической энергии происходит вследствие окислительно-восстановительных реакций на границе электрод-электролит с участием кислородсодержащих функциональных групп [17].

Целью данной работы является исследование многослойного оксида графена, полученного электрохимическим анодным окислением графита, для применения в качестве электрода симметричного суперконденсатора.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимический синтез многослойного оксида графена и механизм диспергирования природного порошка графита в сернокислых электролитах подробно изучен авторами статьи [15, 18]. Углеродный материал диспергировали в этиловом спирте с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН 2Т (ООО «НПП “Укрросприбор”», Украина), с мощностью 450 Вт в течение 20 минут. Данным образом получали спиртовую дисперсию многослойного оксида графена с концентрацией 1.4 мг/мл. Полученные пленки электрохимически окисленного графита наносились на стальные (Stainless Steel 304) диски площадью 2 см<sup>2</sup> и никелевую сетку капельным методом с помощью микродозатора 200 мкл при температуре 25°C и сушились при 60°C в течение 5 часов.

Исследования распределения размеров частиц окисленного графита в спиртовой суспензии производилось лазерным анализатором размеров частиц Analysette-22 NanoTech (Fritsch GmbH, Германия) с диапазоном измерения 0.01–2100 мкм.

Изучение морфологии поверхности и структуры частиц наноструктурированного графита осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным анализом EXplorer (Aspex, США).

Сопротивление углеродных пленок определяли с помощью измерителя RLC E7-22 (CHY Firemate Co., Ltd Тайвань). Суперконденсатор на основе полученного углеродного материала собирался в симметричном исполнении в корпусе coin cell CR2025. В качестве электролита использо-

вался водный раствор КОН с концентрацией 6 моль/л.

Электрохимическое тестирование: циклические вольтамперограммы и гальваностатические зарядно-разрядные кривые зарегистрированы с помощью потенциостата (ООО «Элинс», Россия) по двухэлектродной схеме. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированы при скоростях развертки потенциала 1, 10, 30, 50 и 100 мВ/с. Рабочий диапазон напряжений для исследуемого симметричного суперконденсатора составляет от 0.0 до 0.8 В. Тестирование симметричным зарядом-разрядом выполнено от 0 до 800 мВ при плотностях постоянного тока 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 и 4.0 А·г<sup>-1</sup>. Сохранность емкости электрода суперконденсатора с активным материалом на основе оксида графена тестировали в течение 5000 циклов заряда-разряда плотностью тока 2 А·г<sup>-1</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования проводились на основе спиртовых дисперсий многослойного оксида графена. Как описывалось ранее [18], взаимодействие окисленного графита с водой является причиной эксфолиации графитовых частиц в результате поглощения молекул воды молекулами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в межслоевых пространствах графитовой матрицы и обуславливается увеличением их объема в 10-11 раз по сравнению с исходным графитом.

При диспергировании оксида графена в этиловом спирте наблюдается значительное снижение агломерации частиц, это подтверждается увеличением доли частиц оксида графена с размером ≤ 10 мкм до 43% при уменьшении модального размера частиц до 17.33 мкм (рис. 1). По результатам данных сканирующей электронной микроскопии, структура частиц многослойного оксида графена состоит из периодически повторяющихся упорядоченных слоев с толщиной менее 0.1 мкм и площадью свыше 100 мкм<sup>2</sup> (рис. 2, а–в).

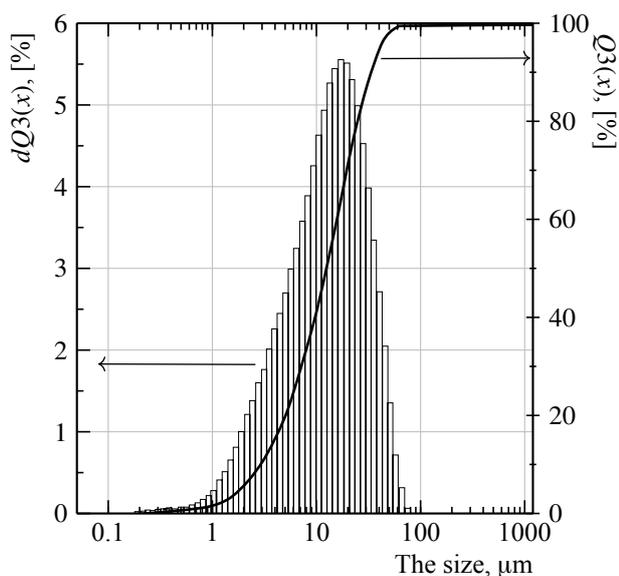


Рис. 1. Распределение частиц окисленного графита по размерам (при воздействии ультразвука 50 Вт) в спиртовой суспензии

Fig. 1. The distribution of oxidized graphite particles by size (exposure to the ultrasound of 50 W) in an alcohol suspension

Полученная спиртовая дисперсия многослойного оксида графена использовалась для осаждения пленок с толщиной 50 мкм и массой 2.8 мг на стальной подложке (рис. 3, а) капельным методом. Аналогично были получены пленки из многослойного оксида графена нанесенного на никелевую сетку (рис. 3, б). Строение пленки представляет собой плоско ориентированные относительно подложки частицы оксида графена (рис. 2, з–е). Расчетная плотность пленки

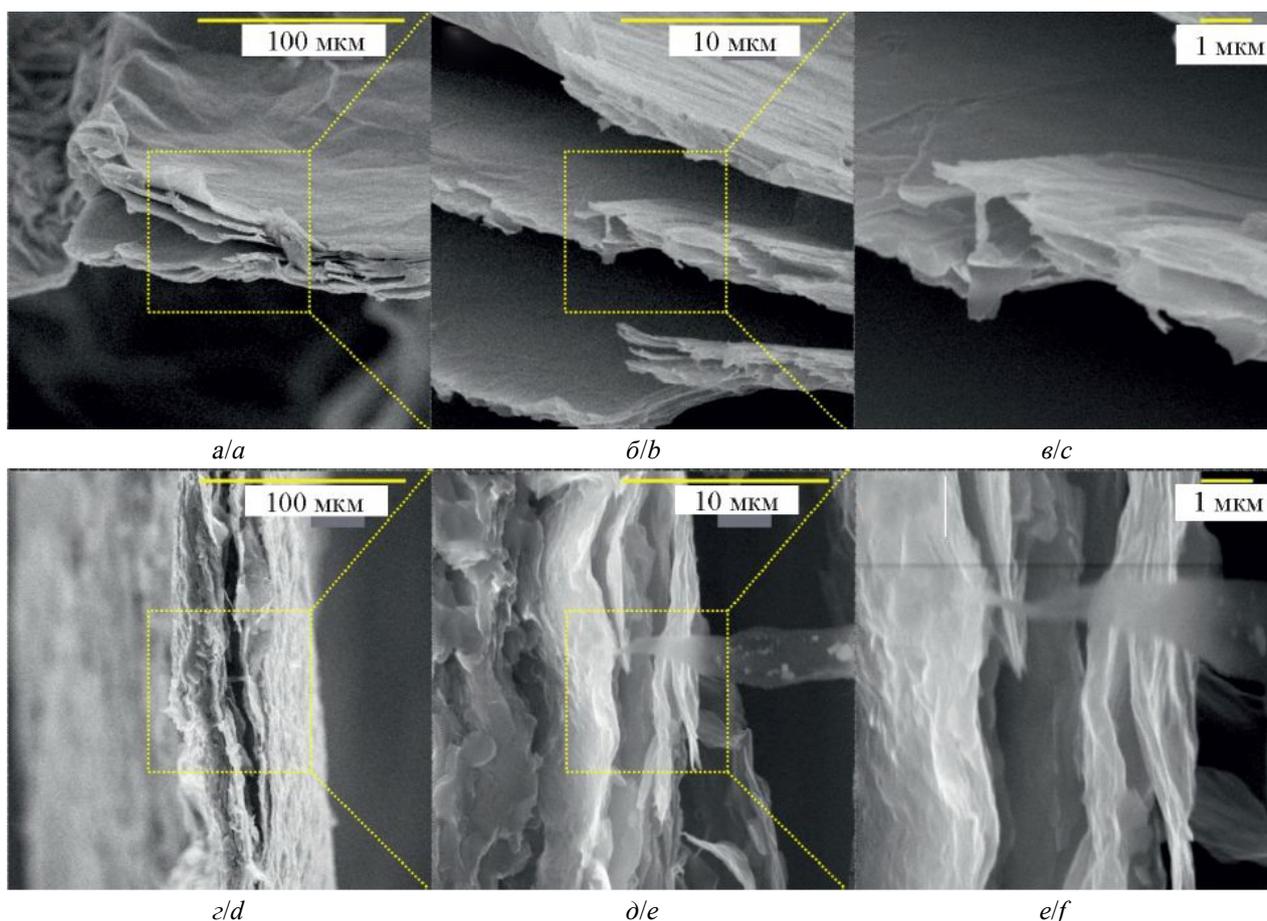


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия синтезированного электрохимическим методом многослойного оксида графена (а–в) и пленки на его основе (з–е)

Fig. 2. Scanning electron microscopy of electrochemically synthesized multilayer graphene oxide (a–c) and the films based on it (d–f))

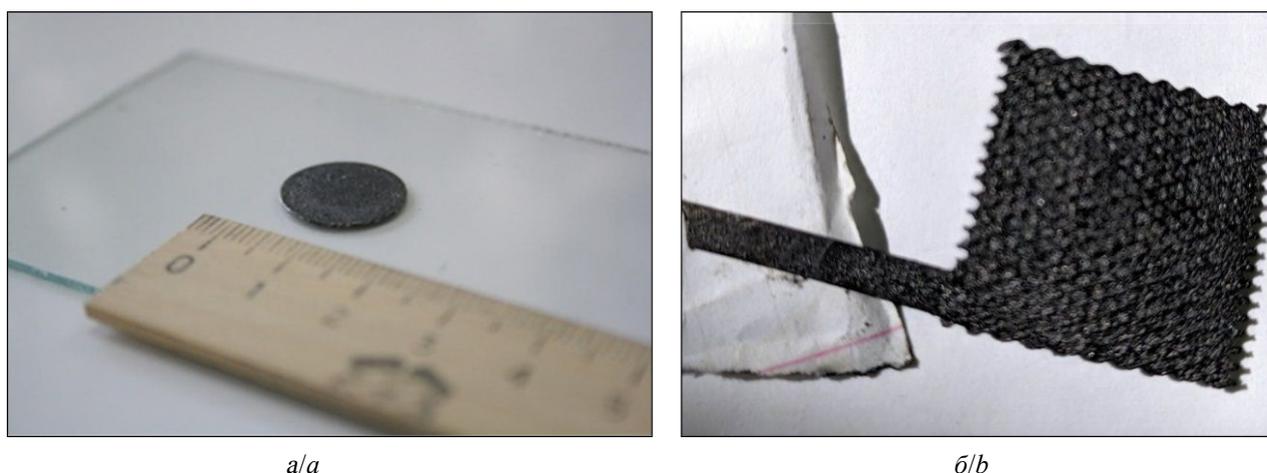


Рис. 3. Стальной диск с пленкой многослойного оксида графена толщиной 50 мкм (электрод симметричного суперконденсатора) (а). Электрод из многослойного оксида графена на никелевой сетке для литий-тионил-хлоридного элемента (б)

Fig. 3. The steel disk with a 50 μm thick multilayer graphene oxide film (symmetric supercapacitor electrode) (a). Multilayer graphene oxide electrode on a nickel grid for a lithium-thionyl chloride cell (b)

составляет  $0.28 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , удельное электрическое сопротивление –  $\approx 22 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

После термовосстановления пленки многослойного оксида графена при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 2 часов удельное сопротивление снижалось до  $\approx 3.1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . Псевдоемкость суперконденсатора можно объяснить взаимодействием между электролитом и функциональными группами, включающими гидроксильные, карбонильные и хинонные комплексы [19]. Плотность тока циклических вольтамперограмм с ростом скорости развертки потенциала возрастает (рис. 4, а), в связи с этим уменьшается удельная емкость от  $107.1$  до  $57.2 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  для скоростей развертки  $1$  и  $100 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$  соответственно (рис. 4, б).

Данное уменьшение связано с ограничениями диффузионных процессов при увеличении скорости развертки потенциала, в особенности с уменьшением доступности внутренней поверхности пор, поскольку процесс накопления заряда в основном протекает на внешней поверхности [20]. Кривые симметричного заряда-разряда (рис. 4, в) обусловлены квазилинейным характером, что свидетельствует о псевдоемкостном характере накопления энергии. Между цик-

лами заряда и разряда наблюдалось падение напряжения ( $IR$ ), величина которого взаимосвязана с эквивалентным распределенным сопротивлением [21]. Несоответствие в значениях удельной емкости при изменении плотности тока симметричного заряда-разряда (рис. 4, з) вызваны наличием диффузионного и поверхностного взаимодействия. Так, значения удельной емкости одного электрода составляют от  $75.4$  до  $102.1 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  для плотности тока  $4.0$  и  $0.1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ .

При рассмотрении диаграммы (рис. 5, а) видно, что значения удельной энергии снижаются с увеличением удельной мощности с  $8.7$  до  $0.8 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  для  $155.5$  и  $2291.1 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Для плотностей тока ниже  $2 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  кривая диаграммы Рагоне не находится в области суперконденсаторов, вследствие этого сохранность емкости электрода суперконденсатора с активным материалом на основе многослойного оксида графена тестировали симметричным заряд-разрядом с плотностью тока  $2 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ . Сохранение емкости суперконденсаторов после 5000 циклов процесса заряда-разряда составило  $97.4\%$  (рис. 5, б).

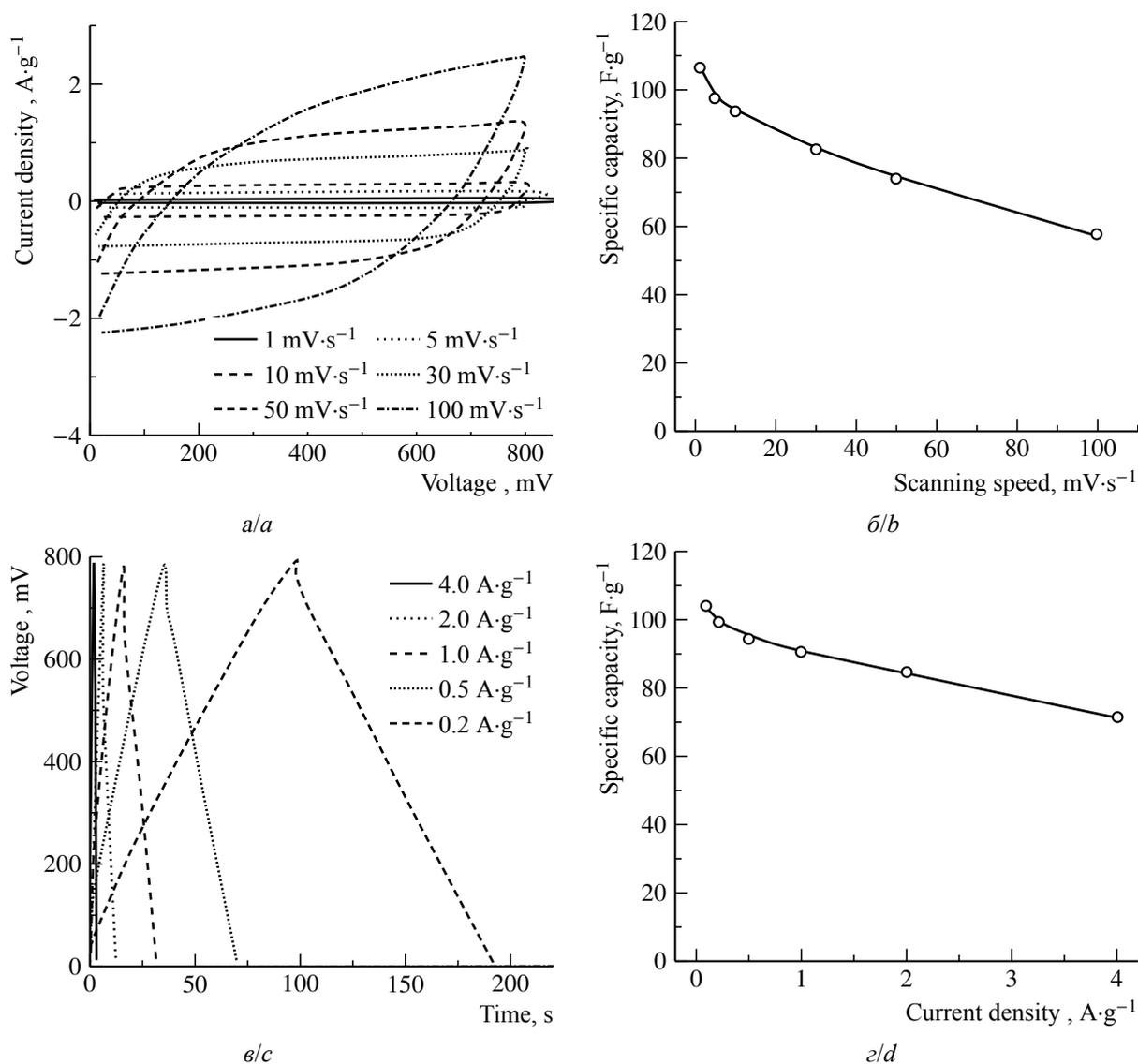


Рис. 4. Электрохимические характеристики электрода на основе многослойного оксида графена: *a* – циклические вольтамперограммы, *b* – зависимость удельной емкости от скорости развертки потенциала циклических вольтамперограмм, *c* – кривые симметричного заряд-разряда при плотностях зарядно-разрядного тока, *d* – удельная емкость от величины плотности зарядно-разрядного тока

Fig. 4. The electrochemical characteristics of a multilayer graphene oxide electrode: *a* – cyclic voltammograms, *b* – the dependence of the specific capacitance on the scan rate of the potential of the cyclic voltammograms, *c* – symmetric charge-discharge curves at the charge-discharge current densities, *d* – the specific capacity from the value of the density of the charge-discharge current

Исследование тионилхлоридных элементов с катодами из многослойного оксида графена, нанесенного на никелевую сетку (см. рис. 3, *b*), показывает, что по сравнению с положительными электродами, изготовленными по традиционной технологии из технического углерода (сажи) с добав-

лением связующего вещества (суспензия Ф-4Д, которая представляет собой 60%-ный водный раствор фторопластовых частиц), электроды, изготовленные на основе многослойного оксида графена, обладают уникальными разрядными характеристиками. При низкой токовой нагрузке данные электроды

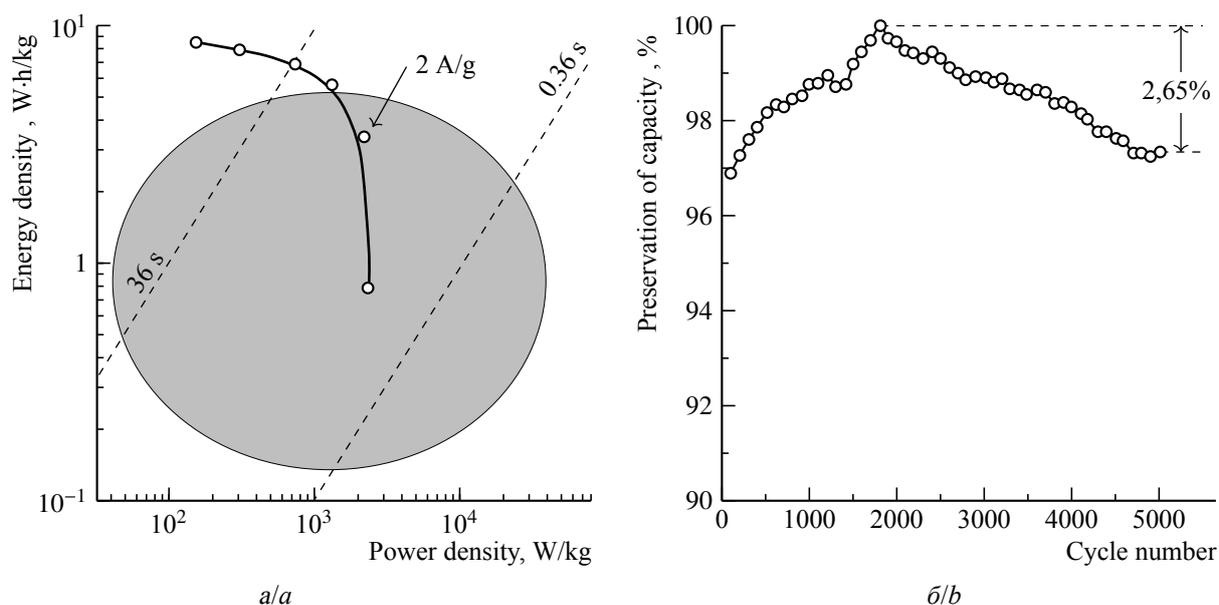


Рис. 5. Диаграмма Рагоне для электрода на основе оксида графена (а). Сохранность емкости при циклировании симметричным заряд-разрядом плотностью тока  $2 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  (б)

Fig. 5. Ragone plot for the electrode based on the graphene oxide (a). The retention of capacity during symmetric charge-discharge cycling with the current density of  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  (b)

отдают более высокую удельную электрическую емкость. При плотности тока  $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$  удельная электрическая емкость составляет

$4543 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ , что в три раза больше, чем у сажевых электродов, у которых при той же токовой нагрузке  $Q = 1493 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$  (таблица).

Результаты испытаний литий-тионилхлоридного элемента с катодом из многослойного оксида графена на никелевой сетке

Test results of testing of a lithium-thionyl chloride cell with a multilayer graphene oxide cathode on a nickel grid

$i$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	$U_{\text{рц}}$ , В	Положительный (С) электрод				Примечание
		Толщина, мм	$m_c$ , г	$\rho$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$Q_{\text{уд}}$ , $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$	
2 и 5	3.740	0.21	0.0103	0.1226	$\Sigma 4543.7$	Оксид графена. Двусторонний литиевый электрод использовался повторно после предыдущего разряда. При токе 40 мА отключилось сразу. При 8 мА – 5 ч, доразряд при 20 мА – 20 мин.
2 и 5	3.613	0,57	0.0839	0,3680	$\Sigma 1493.6$	КПО. Использовали повторно двусторонний литиевый электрод после предыдущего разряда. Разряжали два дня токами 8 и 20 мА.
10; 5; 2.5	3.733	0,4	0.0357	0,2231	$\Sigma 1658.3$	Оксид графена. Использовали повторно двусторонний литиевый электрод после предыдущего разряда. Разряд проводили в 3 этапа, уменьшая ток.
10; 5; 2.5	3.548	–	0.0267	–	$\Sigma 393.3$	Оксид графена термообработанный. Использовали повторно двусторонний литиевый электрод после предыдущего разряда. Разряд проводили в 3 этапа, уменьшая ток.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получен многослойный оксид графена методом электрохимического окисления дисперсного графита в серной кислоте. Произведены анализ размера частиц полученного оксида многослойного графена в спиртовой дисперсии, а также анализ морфологии методом сканирующей электронной микроскопии. Достигнута высокая дисперсность синтезированного оксида графена с применением ультразвуковой обработки спиртовой дисперсии. Электродный материал для суперконденсаторов

нанесен на стальные подложки без применения связующего, изготовлены макеты суперконденсаторов. Электрохимическое тестирование подтверждает высокие значения удельной емкости и удельной энергии для оксида многослойного графена в составе симметричного суперконденсатора. Проведены испытания литий-тионилхлоридного элемента с катодом из многослойного оксида графена на никелевой сетке, которые выявили трехкратное повышение удельной электрической емкости по сравнению с традиционным сажевым электродом.

## БЛАГОДАРНОСТИ

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048.*

## ACKNOWLEDGEMENTS

*This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-29-19048).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao J., Burke A. F. Review on supercapacitors : Technologies and performance evaluation // Journal of Energy Chemistry. 2021. Vol. 59. P. 276–291. <https://www.doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.013>
2. Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. Vol. 9. P. 1774–1785. <https://www.doi.org/10.1039/B618139M>
3. Shen H., Liu E., Xiang X., Huang Z., Tian Y., Wu Y., Wu Z., Xie H. A novel activated carbon for supercapacitors // Materials Research Bulletin. 2012. Vol. 47, № 3. P. 662–666. <https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.12.028>
4. Faraji S., Ani F. N. The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 42. P. 823–834. <https://www.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.068>
5. Xiao Y., Long C., Zheng M.-T., Dong H.-W., Lei B.-F., Zhang H.-R., Liu Y.-L. High-capacity porous carbons prepared by KOH activation of activated carbon for supercapacitors // Chinese Chemical Letters. 2014. Vol. 25, № 6. P. 865–868. <https://www.doi.org/10.1016/j.ccl.2014.05.004>
6. Wang Y., Xia Y. Recent progress in supercapacitors : From materials design to system construction // Advanced Materials. 2013. Vol. 25. P. 5336–5342. <https://www.doi.org/10.1002/adma.201301932>
7. Zhao J., Burke A. F. Electrochemical Capacitors : Performance Metrics and Evaluation by Testing and Analysis // Advanced Energy Materials. 2020. Vol. 11. P. 1–29. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.202002192>
8. Zhu S., Ni J., Li Y. Carbon nanotube-based electrodes for flexible supercapacitors // Nano Research. 2020. Vol. 13. P. 1825–1841. <https://www.doi.org/10.1007/s12274-020-2729-5>
9. Yang Z., Tian J., Yin Z., Cui C., Qian W., Wei F. Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor : A review // Carbon. 2019. Vol. 41. P. 467–480. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.010>
10. Yu H., Zhang B., Bulin C., Li R., Xing R. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. P. 1–7. <https://www.doi.org/10.1038/srep36143>
11. Down M. P., Rowley-Neale S. J., Smith G. C., Banks C. E. Fabrication of Graphene Oxide Supercapacitor Devices // ACS Applied Energy Materials. 2018. Vol. 1, № 3. P. 707–714. <https://www.doi.org/10.1021/acs.aem.7b00164>
12. Nishina Y., Eigler S. Chemical and electrochemical synthesis of graphene oxide – a generalized view // Nanoscale. 2020. Vol. 12. P. 12731–12740. <https://www.doi.org/10.1039/D0NR02164D>
13. Singh R., Tripathi C. C. Synthesis of colloidal graphene by electrochemical exfoliation of graphite in lithium sulphate // Materials Today : Proceedings. 2018. Vol. 5, № 1. P. 973–979. <https://www.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.173>
14. Kumar N., Srivastava V. C. Simple Synthesis of Large Graphene Oxide Sheets via Electrochemical

Method Coupled with Oxidation Process // ACS Omega. 2018. Vol. 3. P. 10233–10242. <https://www.doi.org/10.1021/acsomega.8b01283>

15. Яковлева Е. В., Яковлев А. В., Краснов В. В., Целуйкин В. Н., Мостовой А. С., Курамина Н. Ю., Брудник С. В. Электрохимическое наноструктурирование графита для применения в химических источниках тока // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 1. С. 45–54. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>

16. Li Z., Gadipelli S., Yang Y., He G., Guo J., Li J., Lu Y., Howard C. A., Brett D. J. L., Parkin I. P., Li F., Guo Z. Exceptional supercapacitor performance from optimized oxidation of graphene-oxide // Energy Storage Materials. 2019. Vol. 17. P. 12–21. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.006>

17. Li Z., Gadipelli S., Yang Y., Guo Z. Design of 3D Graphene-Oxide Spheres and Their Derived Hierarchical Porous Structures for High Performance Supercapacitors // Small. 2017. Vol. 13, № 44. P. 1702474. <https://www.doi.org/10.1002/smll.201702474>

18. Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Целуйкин В. Н., Краснов В. В., Мостовой А. С., Викулова М. А., Фролов И. Н., Рахметулина Л. А. Синтез многослойного оксида графена при электрохимическом диспергировании графита в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 2. С. 222–228. <https://www.doi.org/10.31857/S0044461820020097>

19. Aliyev E., Filiz V., Khan M. M., Lee Y. J., Abetz C., Abetz V. Structural Characterization of Graphene Oxide : Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris // Nanomaterials. 2019. Vol. 9. P. 1180–1195. <https://www.doi.org/10.3390/nano9081180>

20. Avouris P., Dimitrakopoulos C. Graphene : Synthesis and applications // Materials Today. 2012. Vol. 15, № 3. P. 86–97. [https://www.doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://www.doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5)

21. Hou R., Gund G. S., Qi K., Nakhnivej P., Liu H., Li F., Park H. S. Hybridization design of materials and devices for flexible electrochemical energy storage // Energy Storage Materials. 2019. Vol. 19. P. 212–241. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.002>

## REFERENCES

1. Zhao J., Burke A. F. Review on supercapacitors : Technologies and performance evaluation. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, vol. 59, pp. 276–291. <https://www.doi.org/10.1016/j.jchem.2020.11.013>

2. Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, vol. 9, pp. 1774–1785. <https://www.doi.org/10.1039/B618139M>

3. Shen H., Liu E., Xiang X., Huang Z., Tian Y., Wu Y., Wu Z., Xie H. A novel activated carbon for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 2012, vol. 47, no. 3, pp. 662–666. <https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.12.028>

4. Faraji S., Ani F. N. The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 42, pp. 823–834. <https://www.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.068>

5. Xiao Y., Long C., Zheng M.-T., Dong H.-W., Lei B.-F., Zhang H.-R., Liu Y.-L. High-capacity porous carbons prepared by KOH activation of activated carbon for supercapacitors. *Chinese Chemical Letters*, 2014, vol. 25, no. 6, pp. 865–868. <https://www.doi.org/10.1016/j.cclet.2014.05.004>

6. Wang Y., Xia Y. Recent progress in supercapacitors : From materials design to system construction. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, pp. 5336–5342. <https://www.doi.org/10.1002/adma.201301932>

7. Zhao J., Burke A. F. Electrochemical Capacitors : Performance Metrics and Evaluation by

Testing and Analysis. *Advanced Energy Materials*, 2020, vol. 11, pp. 1–29. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.202002192>

8. Zhu S., Ni J., Li Y. Carbon nanotube-based electrodes for flexible supercapacitors. *Nano Research*, 2020, vol. 13, pp. 1825–1841. <https://www.doi.org/10.1007/s12274-020-2729-5>

9. Yang Z., Tian J., Yin Z., Cui C., Qian W., Wei F. Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor : A review. *Carbon*, 2019, vol. 41, pp. 467–480. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.010>

10. Yu H., Zhang B., Bulin C., Li R., Xing R. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, pp. 1–7. <https://www.doi.org/10.1038/srep36143>

11. Down M. P., Rowley-Neale S. J., Smith G. C., Banks C. E. Fabrication of Graphene Oxide Supercapacitor Devices. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, vol. 1, no. 3, pp. 707–714. <https://www.doi.org/10.1021/acsaem.7b00164>

12. Nishina Y., Eigler S. Chemical and electrochemical synthesis of graphene oxide – a generalized view. *Nanoscale*. 2020, vol. 12, pp. 12731–12740. <https://www.doi.org/10.1039/D0NR02164D>

13. Singh R., Tripathi C. C. Synthesis of colloidal graphene by electrochemical exfoliation of graphite in lithium sulphate. *Materials Today : Proceedings*, 2018, vol. 5, no. 1, pp. 973–979. <https://www.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.173>

14. Kumar N., Srivastava V. C. Simple Synthesis of Large Graphene Oxide Sheets via Electrochemical Method Coupled with Oxidation Process. *ACS Omega*, 2018, vol. 3, pp. 10233–10242. <https://www.doi.org/10.1021/acsomega.8b01283>
15. Yakovleva E. V., Yakovlev A. V., Krasnov V. V., Tseluikin V. N., Mostovoy A. S., Kuramina N. Y., Brudnik S. V. Electrochemical nanostructuring of graphite for application in chemical current sources. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 45–54 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>
16. Li Z., Gadipelli S., Yang Y., He G., Guo J., Li J., Lu Y., Howard C. A., Brett D. J. L., Parkin I. P., Li F., Guo Z. Exceptional supercapacitor performance from optimized oxidation of graphene-oxide. *Energy Storage Materials*, 2019, vol. 17, pp. 12–21. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.006>
17. Li Z., Gadipelli S., Yang Y., Guo Z. Design of 3D Graphene-Oxide Spheres and Their Derived Hierarchical Porous Structures for High Performance Supercapacitors. *Small*, 2017, vol. 13, no. 44, pp. 1702474. <https://www.doi.org/10.1002/smll.201702474>
18. Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N., Krasnov V. V., Mostovoy A. S., Vikulova M. A., Frolov I. N., Rakhmetulina L. A. Synthesis of multilayer graphene oxide during electrochemical dispersion of graphite in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol. 93, no. 2, pp. 222–228 (in Russian). <https://www.doi.org/10.31857/S0044461820020097>
19. Aliyev E., Filiz V., Khan M. M., Lee Y. J., Abetz C., Abetz V. Structural Characterization of Graphene Oxide : Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, pp. 1180–1195. <https://www.doi.org/10.3390/nano9081180>
20. Avouris P., Dimitrakopoulos C. Graphene : Synthesis and applications. *Materials Today*, 2012, vol. 15, no. 3, pp. 86–97. [https://www.doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://www.doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5)
21. Hou R., Gund G. S., Qi K., Nakhnivej P., Liu H., Li F., Park H. S. Hybridization design of materials and devices for flexible electrochemical energy storage. *Energy Storage Materials*, 2019, vol. 19, pp. 212–241. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.002>

---

Поступила в редакцию 8.11.2021 / После рецензирования 17.11.2021 / Принята 10.12.2021  
Received 8.11.2021 / Revised 17.11.2021 / Accepted 10.12.2021

---

---

**РЕЦЕНЗИИ**

---

---

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 216–218

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 216–218

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-216-218>

Рецензия

УДК [577.1+616-07](049.32)

**РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ:**

**MACRO, MICRO, AND NANO-BIOSENSORS: POTENTIAL APPLICATIONS AND POSSIBLE LIMITATION / EDS. MAHENDRA RAI, ANATOLY RESHETILOV, YULIA PLEKHANOVA, AVINASH P. INGLE**

**(Cham, Switzerland: Springer International Publishing AG, 2021. 451 p.)**

**И. А. Казаринов**

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

**Казаринов Иван Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, [kazarinovia@mail.ru](mailto:kazarinovia@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4858-96143>

**Аннотация.** Основная идея книги заключается в том, что в зависимости от решаемой проблемы используются разные подходы; в некоторых случаях нужно работать с макробiosенсорами, с микро- и наносенсорами – в других. Рассматриваются biosенсоры электрохимические, оптические, на основе атомно-силовой микроскопии; биотопливные элементы, развивающие идею электрохимических biosенсоров, предназначенные для двойной цели: очистки окружающей среды и выработки электрической энергии.

**Ключевые слова:** макро-, микро- и наносенсоры, biosенсоры, электрохимические biosенсоры, оптические сенсоры, акустические biosенсоры, иммуносенсоры, biosенсоры глюкозы, биологические топливные элементы, микробные топливные элементы, ферментные топливные элементы, конверсия органических отходов в биоэнергию, имплантируемый биотопливный элемент

**Для цитирования:** *Казаринов И. А.* Рецензия на книгу: *Macro, Micro, and Nano-Biosensors: Potential Applications and Possible Limitation / eds. Mahendra Rai, Anatoly Reshetilov, Yulia Plekhanova, Avinash P. Ingle // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 216–218. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-216-218>*

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

Review's report

**Book review:**

**Mahendra Rai, Anatoly Reshetilov, Yulia Plekhanova, Avinash P. Ingle, editors.  
Macro, Micro, and Nano-Biosensors: Potential Applications and Possible Limitation**

**(Cham, Switzerland, Springer International Publishing AG, 2021. 451 p.)**

**I. A. Kazarinov**

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

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

**Abstract.** The main idea of the book is that, depending on the addressed problem, different approaches are to be used; macro constructs are to be worked with in some cases, micro and nano in others. Biosensors considered are electrochemical, optical, atomic force microscopy-based; biofuel cells that develop the idea of

electrochemical biosensors are intended for a double purpose of cleaning up the environment and working out electrical energy.

**Keywords:** macro-, micro- and nanosensors, biosensors, electrochemical biosensors, optical sensors, acoustic biosensors, immunosensor, glucose biosensors, biological fuel cells, microbial fuel cells, enzyme fuel cells, conversion of organic waste into bioenergy, implantable biofuel cell

**For citation:** Kazarinov I. A. Book review: Mahendra Rai, Anatoly Reshetilov, Yulia Plekhanova, Avinash P. Ingle, editors. Macro, Micro, and Nano-Biosensors: Potential Applications and Possible Limitation. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 216–218 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-216-218>

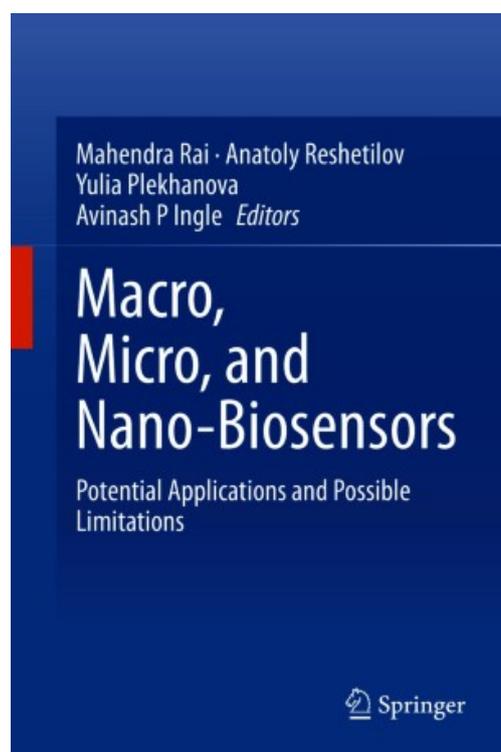
This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

В издательстве «Springer» вышла в свет коллективная монография «Macro, Micro, and Nano-Biosensors: Potential Applications and Possible Limitations», редакторами которой являются Mahendra Rai (Индия), Anatoly Reshetilov (Россия), Yulia Plekhanova (Россия), Avinash P. Ingle (Бразилия).

Биохимические и микробиологические технологии все шире применяются в фармацевтической и пищевой промышленности, очистке сточных вод и энергетике. Поэтому контроль сырья, клеточной популяции и конечных продуктов – необходимое условие обеспечения эффективности работы всей системы. В последние десятилетия разработано большое число биосенсоров для определения целого ряда органических соединений в живой природе, как правило, *in vivo* или *in vitro*. Поскольку сама жизнь зависит от сбалансированного специфического переноса электронов между ферментами и субстратами, то средства контроля жизненных биохимических процессов могут включать сенсоры, состоящие из тех же веществ, которые участвуют в этих процессах. Перспективным путем повышения селективности, чувствительности и расширения возможностей биосенсоров является соединение их с электрохимическими детекторами, т. е. путем создания биоэлектрохимических сенсоров. Биоэлектрохимическое определение химических соединений имеет явное преимущество: так, можно проводить измерение без предварительной подготовки проб, непрерывно, кроме того, не требуется оптическая прозрачность растворов.

Эта книга очень актуальна. В ней представлены основные достижения в области биосенсоров, и она способствует пониманию того, как стал возможен переход от макро- через микро- к нанобиосенсорам. Книга состоит из четырех частей, в которых отражен технологический аспект перехода от макро- через микро- к наносенсорам. Подробно рассмотрены вопросы использования биосенсоров для обнаружения биологических и химических объектов, особенности определения глюкозы, а также биотопливные элементы и биосенсоры с автономным питанием для использования непосредственно в живых организмах.

В этой книге известных исследователей представлены последние результаты в области ферментативных, иммунных и микробных биосенсоров. Также выделены экспериментальные данные по разработке биотопливных элементов двойного назначения – как устройств,



вырабатывающих электроэнергию, так и систем, одновременно очищающих окружающую среду от органических загрязнителей.

При анализе работ в области биосенсоров авторами книги было уделено большое внимание использованию наноматериалов для модификации рабочих электродов. Наноматериалы в ряде случаев позволяют значительно улучшить параметры аналитических систем. Интересным для читателей будет проецирование обсуждаемых теоретических и экспериментальных материалов на область практического применения современных аналитических разработок. Во многих случаях представленные результаты предполагают возможность использования разработанных моделей макро-, микро-, нанобиосенсоров и биотопливных элементов в области здравоохранения и защиты (восстановления) окружающей среды.

Так как в основе любого биоэлектрохимического сенсора лежит электрод, то принципы их конструирования и работы, рассмотренные в монографии, будут, несомненно, полезны и разработчикам биотопливных элементов, обязательными рабочими элементами которых являются биоаноды и биокатоды. Перспективное направление использования биотопливных ячеек – их сборка *in situ* в жидкостях тела человека, например в крови. В этом случае глюкоза крови является топливом, а кислород – окислителем. Получаемая электроэнергия может использоваться для запитывания имплантированных устройства типа электростимуляторов, насосов (например, инсулиновых), сенсоров и протезных модулей.

Книга, несомненно, будет полезна исследователям в области биохимии, биофизики, физики, химии, биотехнологии, которые занимаются разработкой биосенсоров и биотопливных элементов.

---

Поступила в редакцию 4.11.2021 / После рецензирования 15.11.2021 / Принята 10.12.2021  
Received 4.11.2021 / Revised 15.11.2021 / Accepted 10.12.2021

**XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», г. Уфа, 20–24 сентября 2021 г.**

В соответствии с решением XV Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», проходившей в Санкт-Петербурге в 2018 году, очередная конференция состоялась в Уфе на базе Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. Первоначально проведение XVI конференции планировалось на 2020 год (в соответствии с тридцатилетней традицией эти конференции проводятся в чётные годы), но в связи с пандемией Covid 19 конференцию пришлось отложить на год, но зато удалось провести её в очном формате, что является сейчас большой редкостью.

Конечно, пандемия наложила свой отпечаток на XVI конференцию: многие традиционные участники не смогли лично присутствовать на конференции. К большому сожалению, в конференции не приняли участие представители ИФ Орион-ХИТ, АО Литий-Элемент, АО «НИИЭИ», АК «Ригель», ОАО НИАИ-Источник. Не было ни одного участника из Казахстана, Украины и Грузии. Впрочем, пандемия Covid 19 была не единственной причиной такого положения.

Всего в XVI конференции приняли личное участие 84 человека, представляющие 27 организаций (вузов, научно-исследовательских институтов, производственных предприятий). На конференции было представлено 43 устных и 29 стендовых докладов; программа конференции включала пленарные и секционные заседания.

Как обычно, наибольший интерес представили пленарные и ключевые доклады, имеющие характер обзорных. Тематика этих докладов охватывала широкий спектр проблем, как чисто теоретических, так и прикладных. Доклад А. М. Абакумова (Сколковский институт науки и технологий, Москва) был посвящён детальному исследованию слоистых литированных тройных оксидов никеля, марганца и кобальта (NMC) с повышенным содержанием никеля или лития. Такие материалы имеют повышенную удельную ёмкость по обратимому внедрению лития и повышенный рабочий потенциал, что обеспечивает высокую удельную энергию литий-ионных аккумуляторов.

Пленарный доклад Т. Л. Куловой (Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва) и ключевой доклад О. А. Дрожжина (Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова) были посвящены проблемам создания натрий-ионных аккумуляторов – основных представителей постлитиевой эпохи. Доклад Т. Л. Куловой был сосредоточен на новых высокоёмких материалах отрицательного электрода на основе германия и его соединений, в частности фосфидов. Доклад О. А. Дрожжина представлял собой обзор основных проблем перехода от лабораторных исследований (в основном материаловедческих) к производству натрий-ионных аккумуляторов.

Большой интерес вызвал пленарный доклад В. А. Блатова (Самарский государственный технический университет) о компьютерном дизайне активных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Доклад затрагивал современные анализы ионной проводимости твёрдых тел, возможности моделирования параметров активных материалов и характеристик аккумуляторов в целом. Кроме того, в докладе были затронуты современные подходы к анализу больших данных и методам машинного обучения в материаловедении применительно к металл-ионным аккумуляторам.

Традиционно о современных проблемах литий-серных аккумуляторов рассказал В. С. Колосницын (Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН). Он отметил ключевую роль, которую играет электролит в определении характеристик литий-серных аккумуляторов, причём важным является не только состав, но и количество электролита.

Очень большое внимание на XVI конференции было уделено проблемам безопасности обращения с литиевыми и литий-ионными аккумуляторами. Здесь следует отметить обстоятельный пленарный доклад Д. М. Иткиса (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Москва) с красноречивым заглавием «Безопасность превыше всего: от литий-металлических аккумуляторов к литий-ионным и обратно». Автор подчеркнул ключевую роль вискеров («дендритов») лития в возникновении теплового разгона, приводящего к возгоранию аккумулятора, и привёл данные о механизме электрокристаллизации лития. Были отмечены перспективы создания аккумуляторов с металлическим электродом и твёрдым электролитом. В. В. Жданов (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург) основное внимание уделил проблемам пожароопасности в крупных батареях, состоящих из множества литий-ионных аккумуляторов. В докладе убедительно показано, что проблема пожаробезопасности должна решаться на всех стадиях разработки: при создании новых функциональных материалов, при конструировании единичных аккумуляторов и при разработке высоковольтных батарей. А. И. Недолужко (Сколковский институт науки и технологий, Москва) уделил особое внимание различным методам испытаний.

Как обычно, тематика устных и постерных докладов была очень разнообразной и охватывала как сугубо научные проблемы (например, исследования электродных и электролитных материалов методами компьютерного моделирования, квантовой химии и молекулярной динамики, рассматривавшиеся на Секции 6), так и упомянутые выше проблемы безопасности (Секция 5), и проблемы производства и применения литиевых и литий-ионных аккумуляторов (Секция 7). Конечно, большое внимание было уделено материаловедческим проблемам литиевых электрохимических систем, в частности, материалам положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (Секция 1), материалам отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов (Секция 4), функциональным материалам натрий-ионных аккумуляторов (Секция 2), электролитам (Секция 3).

Сопоставление программ всех шестнадцати прошедших конференций позволяет проследить эволюцию основной тематики. На первой конференции рассматривались почти исключительно первичные элементы с литиевым анодом. Начиная со второй конференции всё большее внимание уделялось проблемам литий-ионных аккумуляторов. В 90-е годы прошлого столетия много работ посвящалось разнообразным высокотемпературным устройствам, на трёх последних конференциях всего три доклада были посвящены этой области. В последние годы всё большее внимание уделяется «постлитиевым» электрохимическим системам, главным образом натрий-ионным аккумуляторам.

В рамках XVI конференции был проведен круглый стол «Программы в области металл-ионных аккумуляторов», подтвердивший большие проблемы организации крупномасштабного производства источников тока в современной России и отметивший ключевую роль создания производства функциональных материалов.

Предполагается, что следующая, XVII конференция будет проводиться в Москве, на базе Сколковского института науки и технологий в конце 2022 года.

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

**СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛА за 2021 г., том 21**

**№ 1**

*Истомина А. С., Бушкова О. В.*

Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов.  
Часть 3. Проводящие полимеры ..... 3

*Прохоров И. Ю.*

Дифференциальная электрохимическая импедансная спектроскопия  
полимерных протонных электролитов ..... 21

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

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

**№ 2**

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

Проточные батареи на основе органических редокс-систем  
для крупномасштабного хранения электрической энергии ..... 59

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

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

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

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

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

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

**№ 3**

*Кулова Т. Л., Скундин А. М.*

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

*Григорьева В. А., Бурашникова М. М.*

Изучение электрохимических свойств углеродных материалов  
для отрицательного электрода гибридного суперконденсатора с кислотным  
электролитом ..... 132

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

№ 4

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

**TABLE OF CONTENT. 2021, volume 21**

**№ 1**

*Istomina A. S., Bushkova O. V.*  
 Polymer binders for the electrodes of lithium batteries. Part 3. Conductive polymers ... 3

*Prokhorov I. Yu.*  
 Differential electrochemical impedance spectroscopy of the polymer proton electrolytes ..... 21

*Popova S. S., Hussein Ali Hussein, Olshanskaya L. N., Arzamastsev S. V.*  
 Elemental composition of the surface layers formed on titanium at the cathodic treatment in chitosan-containing aqueous-dimethyl sulfoxide solutions of phosphate-molybdate electrolyte ..... 32

**№ 2**

*Godyaeva M. V., Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Olishevich V. V., Ostroumov I. G.*  
 Flow batteries based on organic redox-systems for large-scale electric energy storage ... 59

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

*Kolosnitsyn D. V., Savvina A. A., Khramtsova L. A., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S.*  
 Simulation and estimation of lithium-sulfur battery charge state using fuzzy neural network ..... 96

*Korotkov V. A., Shpekina V. I., Solovyova N. D.*  
 The influence of ultrasound on nucleation in electrodeposition of lead dioxide on a nickel substrate ..... 108

**№ 3**

*Kulova T. L., Skundin A. M.*  
 The role of vinylene carbonate in functioning of lithium-ion and sodium-ion batteries ... 117

*Grigor'yeva V. A., Burashnikova M. M.*  
 Study of the electrochemical properties of carbon materials for the negative electrode of a hybrid supercondenser with acid electrolyte ..... 132

*Kulova T. L., Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M.*  
 The binder influence on the performance of positive electrodes of lithium-sulfur batteries ..... 151

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

№ 4

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

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

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

**AUTHORS OF THE VOLUME 21, 2021**

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

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

---

Учредители:

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

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

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

---

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

---

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

---

Подписано в печать 16.12.2021. Подписано в свет 24.12.2021. Формат 60×84/8.  
Усл. печ. л. 6.30 (6.75). Тираж 250. Заказ 149-Т.

---

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 1 0 0 4