

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Electrochemical Energetics

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

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

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

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

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

ЭХЭ

2024

ТОМ 24 № 1

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 24 № 1 2024

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

ISSN 1608-4039

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 24 No. 1 2024

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

ISSN 1608-4039

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Редакционная коллегия:

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

Cand. Sci. (Techn.) *Dmitrii V. Agafonov*
Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volkovich* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (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)
Dr. Sci. (Chem.) *Nina V. Kosova*
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)
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)
Dr. Sci. (Chem.), Academician of RAS
Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

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

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

<http://energetica.sgu.ru>

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

Address for Correspondence:

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

2024

Том 24 № 1

Научный журнал

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (категория К2, специальности: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Вольфович Ю. М.</i> Суперконденсаторы, выпускаемые промышленными компаниями	3	<i>Мещерякова М. О., Филиппова М. В., Бурыгин Г. Л., Казаринов И. А.</i> Кислородный биоанод на основе <i>laccase Pleurotus ostreatus НК-35</i> для биотопливного элемента	38
<i>Саввина А. А., Карасева Е. В., Мочалов С. Э., Колосницын В. С.</i> Влияние концентрации перхлората лития на числа переноса катиона лития в сульфолановых растворах	28	Содержание журнала за 2023 г., том 23	50
		Авторский указатель тома 23, 2023 г.	54

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

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

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

CONTENTS

<i>Volfkovich Yu. M.</i> Supercapacitors produced by industrial companies	3	<i>Meshcheryakova M. O., Filippova M. V., Burygin G. L., Kazarinov I. A.</i> Oxygen biocathode based on laccase <i>Pleurotus ostreatus</i> HK-35 for biofuel cell	38
<i>Savvina A. A., Karaseva E. V., Mochalov S. E., Kolosnitsyn V. S.</i> Effect of lithium perchlorate concentration on lithium cation transference number in sulpholane solutions	28	Table of contents 2023 Author index 2023	52 55

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

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

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

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 1. С. 3–27

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 1, pp. 3–27

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-3-27>, EDN: POMDSM

Обзор

УДК 544.6:621.35

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ, ВЫПУСКАЕМЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫМИ КОМПАНИЯМИ

Ю. М. Вольфович

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

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

Вольфович Юрий Миронович, доктор химических наук, главный научный сотрудник, yuvolf40@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6109-0789>

Аннотация. Предлагается обзор современной научно-технической литературы по суперконденсаторам, выпускаемым промышленными компаниями. Преимуществами суперконденсаторов по сравнению с аккумуляторами являются: большая удельная мощность, большая циклируемость, возможность работы при экстремальных температурах от -50 до $+60^{\circ}\text{C}$, КПД по энергии может приближаться к 100%, возможность заряда за очень короткое время. В обзоре рассматриваются характеристики суперконденсаторов следующих компаний: Maxwell Technologies (Калифорния, США), NessCap (Республика Корея), ApowerCap (Калифорния, США), Skeleton Technologies (ФРГ, Эстония), EPCOS (Мюнхен, ФРГ), Panasonic (Осака, Япония), Fuji Heavy (Сибуйа, Япония), Asahi Glass (Токио, Япония), ESMA (Московская обл., РФ). Рассматриваемые характеристики: удельная энергия, удельная мощность, время полного разряда, время полного заряда, эффективность разряда, количество полных циклов, номинальное напряжение, температурный диапазон.

Ключевые слова: суперконденсаторы, удельная энергия, удельная мощность, двойнослойные конденсаторы, удельная площадь поверхности

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

Для цитирования: Вольфович Ю. М. Суперконденсаторы, выпускаемые промышленными компаниями // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 1. С. 3–27. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-3-27>, EDN: POMDSM

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

Review

Supercapacitors produced by industrial companies

Yu. M. Volkovich

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

31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia

Yurii M. Volkovich, yuvolf40@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6109-0789>

Abstract. The review of modern scientific and technical literature on supercapacitors produced by industrial companies is presented. The advantages of supercapacitors compared to batteries are: high power density, high cycleability, the ability to operate at extreme temperatures from -50 to $+60^{\circ}\text{C}$, energy efficiency up to 100% and the ability to charge in a very short time. The review examines the characteristics of supercapacitors manufactured by the following companies: Maxwell Technologies (California, USA), NessCap (Republic of Korea), ApowerCap (California, USA), Skeleton Technologies (Germany, Estonia), EPCOS (Munich, Germany), Panasonic (Osaka, Japan), Fuji Heavy (Shibuya, Japan), Asahi Glass (Tokyo, Japan), ESMA (Moscow region, Russian Federation). The characteristics considered in the article include specific energy, power density, full discharge time, full charge time, discharge efficiency, the number of full cycles, rated voltage and temperature range.

Keywords: supercapacitors, specific energy, power density, electric double-layer capacitors, specific surface area

Acknowledgments. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Volkovich Yu. M. Supercapacitors produced by industrial companies. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 1, pp.3–27 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-3-27>, EDN: POMDSM

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

ВВЕДЕНИЕ

Согласно определению, впервые сделанному Конвеем и затем ставшему общепринятым, электрохимическими суперконденсаторами (ЭХСК) называются электрохимические устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические зарядно-разрядные процессы и форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т. е. близка к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов [1]. ЭХСК подразделяются на двойно-слойные конденсаторы (ДСК) [1,2], псевдоконденсаторы (ПСК) [1,2] и гибридные суперконденсаторы (ГСК) [2]. ДСК, основанные на зарядении двойного электрического слоя (ДЭС) электродов, содержат электроды из высокодисперсных углеродных материалов (ВДУМ) с высокой удельной поверхностью (УП) $\sim 500\text{--}2500\text{ м}^2/\text{г}$. К ВДУМ относятся активированные угли (АУ), карбидные угли, аэрогели, ксерогели, сажи, нанотрубки, нановолокна, графены и др. В электродах ПСК протекают быстрые квазиобратимые электрохимические реакции. В них в качестве основы электродов используются электропроводящие полимеры (ЭПП) (полианилин, политиофен, полипиррол, полипорфин и др.) или некоторые оксиды металлов, обладающие несколькими степенями окисления (RuO_x , MnO_x и др.). Преимуществами ЭХСК по сравнению с аккумуляторами являются:

- 1) более высокие мощностные характеристики;
- 2) более высокая циклируемость, достигающая до сотен тысяч и более 1 млн циклов для высокоомощных ЭХСК;

- 3) ЭХСК, в основном ДСК, надёжно работают в условиях экстремальных температур от -50 до $+60^\circ\text{C}$, поскольку они не лимитируются кинетикой электрохимических реакций, а управляются законами электрофизики;
- 4) в принципе у ДСК КПД по энергии (это отношение энергии разряда к энергии заряда) может приближаться к 100%, поскольку в отличие от аккумуляторов у ДСК нет потерь энергии, обусловленных поляризацией электродных реакций; величина КПД по энергии для ДСК ограничивается только омическими потерями энергии; очень высокая величина КПД по энергии дает возможность применения ЭХСК в различных устройствах для аккумулялирования, хранения и выдачи энергии электрических сетей и для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей;
- 5) разные виды ЭХСК могут заряжаться и разряжаться в течение очень широкого диапазона времен – от долей секунды до часов;
- 6) многие виды ЭХСК обладают еще одним преимуществом – экологическим; дело в том, что миллиарды свинцовых, щелочных и литиевых аккумуляторов после выработки своего ресурса оказываются в мусоре или в земле; таким образом, туда попадают такие токсичные элементы, как свинец, кадмий, никель, литий, фтор и др.; в противоположность этому ЭХСК с углеродными электродами и с водными электролитами являются вполне экологическими, т. е. практически безвредными.

Недостатками ЭХСК по сравнению с аккумуляторами являются меньшая удельная энергия и больший саморазряд. Для сниже-

ния саморазряда требуется создание высокочистых ЭХСК, поскольку растворимые примеси в электролите и электродах приводят к саморазряду.

ЭХСК применяются в электромобилях, автомобилях, тепловозах – для стартерного запуска двигателей внутреннего сгорания, и в различных электронных устройствах. В электромобилях ЭХСК может применяться в комбинации с топливными элементами – для форсажных режимов. ЭХСК также применяются для использования энергии торможения двигателей внутреннего сгорания.

ЭХСК подразделяются на два основных типа – мощностные (или импульсные), обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. Соответственно для каждого типа ЭХСК существуют свои области применения. Для получения ДСК с очень высокой удельной мощностью используется ряд приемов.

Суперконденсаторы разрабатывались более двух десятилетий и недавно привлекли внимание к их коммерческому применению в таких изделиях, как гибридные электромобили, медицинские устройства, сетевые накопители энергии и персональная электроника. Суперконденсаторы привлекательны своей способностью быстро передавать большие объемы энергии, что делает их идеальным дополнением к аккумуляторным технологиям в комплексных энергосистемах. Последние технические достижения позволили разработать ЭХСК с характеристиками, которые пригодны для различных коммерческих приложений. На сегодняшний день исследования и разработки в области суперконденсаторов в основном выполняются крупными транснациональными компаниями с широким портфелем продуктов, основанных на энергетике, а также новыми конденсаторными компаниями с венчурным капиталом. Фирмы в таких отраслях, как транспорт, бытовая электроника и медицинское оборудование, исследовали

возможности интегрировать суперконденсаторы в энергосистемы.

На основе углеродных нанотрубок были изготовлены ДСК с очень высокой удельной мощностью – 48 кВт/кг [3]. В работе [4] в качестве электродного материала для ДСК был предложен тиол-функционализированный, легированный азотом, восстановленный оксид графена. Такой суперконденсатор продемонстрировал высокую плотность мощности – 58.5 кВт/кг.

Мощность ЭХСК сильно зависит от морфологии материала электродов. Идеальной является электропроводящая трехмерная пористая структура, обладающая большой УП для доступа ионов. С использованием вспышки света был разработан метод создания сильно взаимосвязанных трехмерных графеновых архитектур с большой УП и хорошей проводимостью [5]. Такой флэш-графен позволяет получать суперконденсаторы сверхвысокой мощности (500–700 кВт/кг).

В работе [6] представлен эффективный метод получения высокопроводящих, гибких пористых углеродных тонких пленок, изготовленных путем химической активации восстановленной бумаги из оксида графена. Эти гибкие углеродные тонкие пленки обладают очень высокой УП (2400 м²/г) при высокой электропроводности. ДСК, содержащий такие углеродные пленки в качестве электродов, продемонстрировал очень высокую мощность – около 500 кВт/кг.

В [7] представлен простой и недорогой метод получения пористого углеродного электрода с иерархической пористой структурой на основе графена из источника биомассы. Трехмерные (3D) углеродные материалы на основе графена были получены путем последовательных стадий, таких как формирование и трансформация полимеров на основе глюкозы в 3D пеноподобные структуры и их последующая карбонизация с образованием соответствующих макропористых углей с тонкими углеродными стенками на основе графена и попеременными углеродными каркасами и с после-

дующей активацией. ДСК, изготовленный с использованием этого угля, показал максимальную плотность мощности – 408 кВт/кг.

Ввиду большого количества вышеперечисленных достоинств суперконденсаторов в последние годы было опубликовано очень большое количество работ, в ряде которых были достигнуты довольно высокие характеристики ЭХСК. Однако эти результаты носят лабораторный характер и в большинстве случаев по многим причинам, например, экономическим и связанным с доступностью материалов, в настоящее время еще не дошли до стадии промышленного производства. С другой стороны, многих потребителей и научных сотрудников интересуют характеристики ЭХСК, серийно выпускаемых промышленными компаниями. Именно это и является целью данной работы.

1.1. Основные свойства двойнослойных конденсаторов

Двойнослойный конденсатор (ДСК) состоит из двух пористых поляризуемых электродов. Процесс энергосбережения в ДСК осуществляется посредством разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними. Электрический заряд ДСК определяется емкостью ДЭС. Электрохимический процесс в ДСК можно представить как [2]:

положительный электрод:



отрицательный электрод:



суммарная реакция:



где Γ_s представляет поверхность электрода; // – ДЭС, где заряд аккумулируется на обеих его сторонах; C^+ и A^- – катионы и анионы электролита.

Во время заряда электроны переносятся от положительного электрода к отрицательному через наружный источник тока. Ионы

в объеме электролита двигаются к электродам. Во время разряда электроны перемещаются от отрицательного электрода к положительному через нагрузку, и ионы возвращаются с поверхности в объем электролита. Во время заряда и разряда изменяются плотность заряда на границе раздела и концентрация электролита. Теоретические представления об удельной (на единицу истинной поверхности электрода) емкости ДЭС основаны на известных классических теориях двойного слоя Гельмгольца, Штерна, Гуи – Чапмена, Грэма и др. [8].

Для более детального по сравнению с гальваностатическими кривыми электрохимического анализа электродов ЭХСК, как и других электрохимических систем, измеряются циклические вольтамперограммы (ЦВА), т. е. зависимости тока от потенциала при заданной скорости развертки потенциала (В/с). На рис. 1 показаны схематические циклические вольтамперограммы. На рис. 1, а изображены такие зависи-

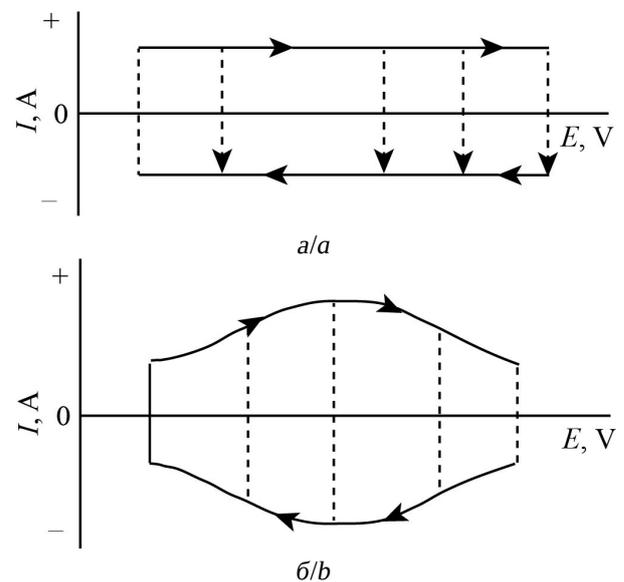


Рис. 1. Схематические ЦВА зависимости для электрода идеального ДСК, в котором происходит зарядка ДЭС (а) и для электрода ПсК с псевдоемкостью (б) [2]

Fig. 1. Schematic CV dependencies for the electrode of an ideal electric double-layer supercapacitor (EDLS) in which the electric double layer is charged (a) and for the electrode of a pseudocapacitor with pseudocapacitance (b) [2]

мости для электрода идеального ДСК, в котором происходит только заряджение – разряджение ДЭС. Эти зависимости в первом приближении представляют собой прямоугольник с прямыми линиями, параллельными и перпендикулярными оси абсцисс. На рис. 1, б изображены схематические ЦВА-зависимости для электрода ПсК, в которые вносят вклад псевдоемкость и емкость ДЭС.

Для ДСК, как и для всех идеальных конденсаторов, емкость обратно пропорциональна толщине обкладки:

$$C = \frac{\epsilon}{4d}, \quad (4)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость, d – толщина обкладки конденсатора.

Например, для классических бумажных конденсаторов обкладкой является бумага, расположенная между электродами. Ее толщина имеет несколько десятков мкм, и, соответственно, такие конденсаторы имеют низкую величину удельной емкости. В электроде ДСК толщиной обкладки является толщина ДЭС, которая составляет порядка десятых долей нм. В результате удельная емкость C_s на единицу истинной межфазной поверхности электрод/жидкий электролит на много порядков выше, чем у обычных конденсаторов, для водных электролитов – 10–20 мкФ/см² [1], для неводных электролитов – несколько мкФ/см².

Удельная емкость на грамм электрода составляет

$$C_g = S C_s, \quad (5)$$

где S – удельная поверхность, см²/г.

Для получения высокой емкости в ДСК применяются электроды, обладающие высокой удельной поверхностью $S \sim 500$ –2500 м²/г, в качестве основы которых используются высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ): активированные угли (АУ) [1,2], аэрогели, сажи, углеродные нанотрубки, нановолокна, графены и др.

В табл. 1 приведены типичные удельные характеристики различных конденсаторов: бумажных конденсаторов (БК) (это

электрические конденсаторы, в которых диэлектриком служит особая бумага; они используются в низкочастотных цепях высокого напряжения), электролитических конденсаторах (ЭК) и ДСК. Как видим, в ряду БК → ЭК → ДСК уменьшается толщина обкладки и, соответственно, возрастает удельная энергия, а удельная мощность уменьшается.

Таблица 1 / Table 1

Основные удельные характеристики конденсаторов [2]

Basic specific characteristics of capacitors [2]

Тип конденсатора	Толщина обкладки, нм	Удельная энергия, Вт·ч/л	Удельная мощность, Вт/л
ДСК	0.3–1	1–10	5–100
Электролитический	10 ³	3 · 10 ⁻²	10 ⁴ –10 ⁵
Бумажный	2 · 10 ⁴ –4 · 10 ⁴	< 10 ⁻³	> 10 ⁷

Поскольку размер ионов и молекул, а значит, и толщина ДЭС, для водных электролитов меньше, чем для неводных величины удельной емкости для водных электролитов в большинстве случаев больше, чем для неводных. Измеренные величины удельной емкости углеродных материалов, используемых в ЭХСК, находятся в диапазоне 75–200 Ф/г для водных электролитов и 40–100 Ф/г для органических электролитов, потому что для большинства углеродных материалов относительно большая доля площади поверхности находится в микропорах, в которые не могут проникнуть ионы [1, 2].

1.2. Удельная энергия и удельная мощность двойнослойного конденсатора

Для идеальных ДСК с идеально поляризуемыми электродами удельная энергия разряда [1]

$$A = \left(\frac{1}{2}\right) C [(V_{\max})^2 - (V_{\min})^2], \quad (6)$$

где C – средняя емкость электродов, V_{\max} и V_{\min} – исходное и конечное значения разрядного напряжения соответственно. Если

$V_{\min} = 0$, то

$$A = \left(\frac{1}{2}\right) C (V_{\max})^2. \quad (7)$$

Вследствие малой растворимости неводных электролитов удельная энергия ДСК с неводным электролитом зависит не только от ёмкости, но и от концентрации электролита.

Из уравнения (7) видно, что максимальная удельная энергия ДСК пропорциональна емкости ДЭС в первой степени, а максимальному напряжению – в квадрате. Сравнивая величины удельной энергии ДСК с водными и неводными электролитами, нужно учитывать, что для водных электролитов величины удельной емкости и электропроводности больше, чем для неводных электролитов, а величины максимального напряжения для водных электролитов меньше, чем для неводных.

На рис. 2 для сравнения приведены полученные зависимости удельной энергии от плотности разрядного тока для симметричного ДСК с одинаковыми электродами на основе активированной углеродной ткани (АУТ) с удельной поверхностью $600 \text{ м}^2/\text{г}$, но с разными водным и неводным электролитами [2]. Как видно, величины удельной энергии при малых плотностях тока выше для ДСК с неводным электролитом, а для больших плотностей тока, наоборот, величины удельной энергии больше для ДСК с водным электролитом.

Суперконденсаторы разрабатывались в качестве альтернативы импульсным аккумуляторам. Чтобы быть альтернативой, суперконденсаторы должны иметь гораздо большие мощность и время циклирования. Существуют два подхода к расчету пиковой плотности мощности ДСК и аккумуляторов. Первый и более стандартный подход заключается в определении мощности при так называемом соответствующем состоянии импеданса, при котором половина энергии разряда переходит в электричество и половина – в тепло. Максимальная мощность на дан-

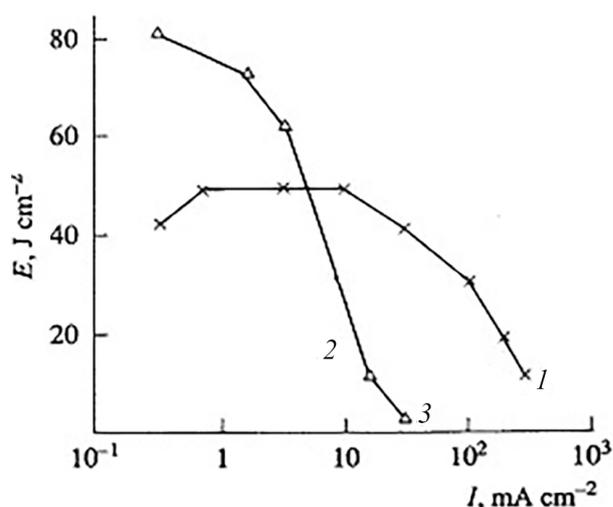


Рис. 2. Зависимости плотности энергии от плотности разрядного тока для ДСК со следующими электролитами: 1 – 35% H_2SO_4 , 2 – 1М LiAlF_4 + γ -бутиролактон (GBL) [2]

Fig. 2. Energy density dependencies on discharge current density for EDLS with the following electrolytes: 1 – 35% H_2SO_4 , 2 – 1M LiAlF_4 + γ -butyrolactone (GBL) [2]

ный момент определяется следующим уравнением:

$$P_{mi} = V_{oc}^2 / 4R_b, \quad (8)$$

где V_{oc} – напряжение разомкнутой цепи аккумулятора и максимальное напряжение суперконденсатора, R_b является сопротивлением соответствующего устройства.

Эффективность разряда в этом состоянии – 50%. Для многих приложений, в которых значительная доля энергии хранится в накопителе энергии перед тем как, она будет использована в системе, эффективность заряд/разрядных циклов имеет большое значение для эффективности системы. В этих случаях использование накопителя энергии должно быть ограничено условиями, которые приводят к высокой эффективности как для заряда, так и разряда. Разряд/зарядная мощность аккумулятора и ЭХСК как функция эффективности определяется уравнением

$$P_{ef} = EF \cdot (1 - EF) \cdot V_{oc}^2 / R_b, \quad (9)$$

где EF является эффективностью импульса высокой мощности.

Для эффективности импульса высокой мощности (EF) равной 0.95, отношение

P_{ef} и P_{mi} (P_{ef}/P_{mi}) будет равно 0.19. Таким образом, в приложениях, где эффективность является главной задачей, полезная мощность аккумулятора и ДСК значительно меньше, чем пиковая мощность, которую чаще всего приводит производитель аккумулятора и ДСК. В случае ДСК пиковая мощность для разряда между напряжениями V_o и $V_o/2$, где V_o – номинальное напряжение устройства, рассчитывается по формуле

$$P_{pi} = \frac{9}{16} \cdot (1 - EF) \cdot V_{oc}^2 / R_{uc}, \quad (10)$$

где R_{uc} – сопротивление ДСК.

Это уравнение учитывает уменьшение напряжения при разряде устройства. Очевидно, что почти во всех случаях мощность суперконденсаторов выше, чем у аккумуляторов. Опыт показал, что ДСК можно не использовать в течение нескольких лет и по-прежнему они будут пребывать в практически первоначальном состоянии. Суперконденсаторы могут глубоко циклировать при высоких скоростях (разряд за секунды) до сотен тысяч и миллиона циклов с относительно небольшими изменениями характеристик (10–20% деградации в емкости и сопротивлении). Это невозможно проделать с аккумуляторами даже с небольшой глубиной разряда (10–20%). Таким образом, по сравнению с аккумуляторами, ДСК как импульсные устройства высокой мощности обладают следующими преимуществами: более высокий КПД по энергии, обусловленный отсутствием поляризации электродных реакций; более высокая удельная мощность; длительный срок хранения и циклирования; отсутствие благородных металлов и других дорогостоящих компонентов. Разность $V_{max} - V_{min}$ называют окном потенциалов. Чем шире это окно, тем выше величины удельной энергии и удельной мощности ДСК.

Использование неводных электролитов в ДСК с электродами на основе ВДУМ позволяет достигать высоких (до 3–4 В) значений окна потенциалов, что значительно повышает удельную энергию (см. уравнение (7)). Для неводных электролитов вы-

сокие значения окна потенциалов действуют также в направлении увеличения удельной мощности (см. уравнение (7)), однако в обратном направлении действуют следующие факторы: меньшие величины удельной емкости (вследствие большого размера молекул растворителя по сравнению с микропорами) и удельной электропроводности по сравнению с водными электролитами. Водные растворы H_2SO_4 и KOH с концентрациями от 30 до 40 вес.% вследствие высокой электропроводности позволяют достигать достаточно высоких мощностей, но низкий интервал рабочих напряжений (около 1 В) снижает энергетические характеристики ДСК. В итоге в каждом конкретном случае следует подбирать оптимальные условия для достижения более высоких величин удельной мощности.

В отличие от аккумуляторов суперконденсаторы могут функционировать в очень широком диапазоне времен заряда-разряда от долей секунды до часов. В соответствие с этим ЭХСК подразделяются на два основных типа – мощностные, обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. К мощностным ЭХСК относятся двойнослойные конденсаторы. Мощностные суперконденсаторы позволяют проводить процессы заряда и разряда за очень короткие времена (от долей секунды до минут) и получать при этом высокие мощностные характеристики от 1 до сотен кВт/кг в концентрированных водных электролитах. Измерения для высокодисперсных углеродных электродов в режимах работы энергетических ЭХСК обычно дают величины удельной емкости в пределах от 50 до 200 Ф/г. Для углеродных материалов была достигнута предельная емкость 320 Ф/г за счет существенного вклада псевдоемкости квазиобратимых редокс-реакций поверхностных групп углей. Таким образом, это уже не в чистом виде ДСК.

Очень широкий диапазон характерных времен заряда-разряда иллюстрируется на рис. 3, где приведены диаграммы Рейго-

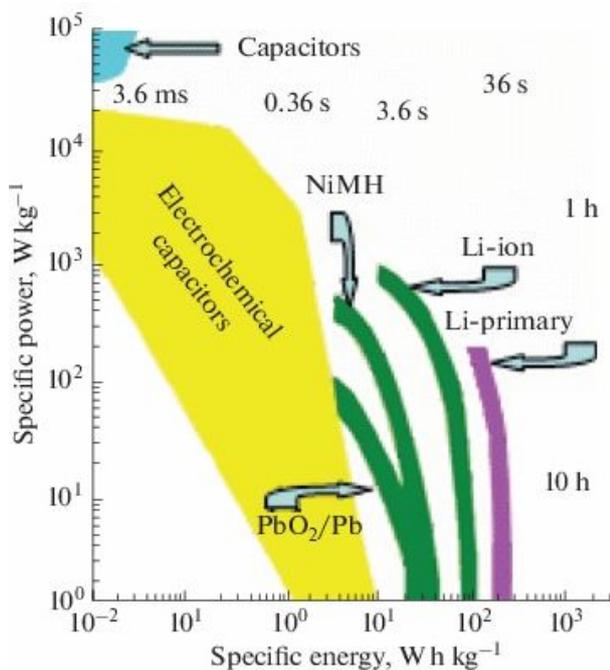


Рис. 3. Диаграммы Рейгона для различных электрохимических перезаряжаемых устройств [9] (цвет онлайн)

Fig. 3. Ragon plots for various electrochemical rechargeable devices [9] (color online)

на для различных перезаряжаемых электрохимических устройств, которые представляют собой зоны функционирования этих устройств в координатах «удельная мощность» – «удельная энергия» [9]. На рисунке представлены различные виды аккумуляторов (свинцовые, никель-металлогидридные и литий-ионные), а также электролитические конденсаторы и ЭХСК. Как видим, диапазон функционирования ЭХСК простирается на 7 порядков характерных времен, что намного порядков больше по сравнению с любым типом аккумуляторов, и поэтому ЭХСК имеют свою нишу. По сравнению с аккумуляторами они обладают меньшими величинами удельной энергии, но намного большими величинами удельной мощности. Кроме того, они на много порядков превосходят аккумуляторы по циклируемости, которая достигает сотен тысяч и даже миллионов циклов, в то время как для аккумуляторов – от нескольких сотен до нескольких тысяч циклов.

2. СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ, ПРОИЗВОДИМЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫМИ КОМПАНИЯМИ

Согласно [10] ожидается, что в ближайшие годы мировой рынок суперконденсаторов будет расти быстрыми темпами из-за растущего спроса на суперконденсаторы в различных приложениях. Эти суперконденсаторы доступны в различных размерах, емкостях, диапазонах напряжения и т. д., а иногда изготавливаются специально для определенных приложений. Ожидается, что рынки Азиатско-Тихоокеанского региона будут расти самыми высокими темпами, при этом Китай будет в авангарде. В настоящее время на рынке суперконденсаторов доминируют несколько крупных игроков, таких как Murata Technology, Maxwell Technologies, Eaton Corporation, Nippon Chemi-Con, Nesscar и другие. Эти крупные игроки уделяют огромное внимание исследованиям и разработкам суперконденсаторов, чтобы удовлетворить дальнейшие потребности, а также сохранить свое конкурентное преимущество перед другими.

2.1. Maxwell Technologies (Сан-Диего, Калифорния, США)

В табл. 2 для сравнения приведены характеристики классических конденсаторов, суперконденсаторов и аккумуляторов различных типов (свинцово-кислотных, кадмий-никелевых, никель-металлогидридных и литий-ионных). Из этой таблицы видно, что удельная мощность ЭХСК (500–10000 Вт/кг) и циклируемость ($>10^6$) компании Maxwell Technologies намного больше, чем у аккумуляторов всех типов – 500–10000 Вт/кг и 200–5000 Вт/кг соответственно. Однако удельная энергия у аккумуляторов больше, чем у суперконденсаторов.

Известно, что относительно быстрый саморазряд – это очень важный недостаток суперконденсаторов по сравнению с аккумуляторами [11–42]. Основной причиной саморазряда является наличие примесей в электролите многовалентных ионов,

Таблица 2 / Table 2

Сравнение основных характеристик конденсаторов, суперконденсаторов и аккумуляторов [2]

The comparison of the basic characteristics of capacitors, supercapacitors and batteries [2]

Характеристики	Конденсатор	Суперконденсатор	Аккумулятор
Примеры	Al, Ta оксид.	Актив. С в H ₂ SO ₄ TEABF ₄ /ACN, PC	Pb-As, Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion
Способ накопления	Электростатический	Электростатический	Электрохимический
E , Вт·ч/кг	< 0.1	1–10	20–200
P , Вт/кг	>> 10000	500–10 000	200–5 000
Время полного разряда	10 ⁻⁶ -10 ⁻³ с	1–60 с	5 мин – 5 ч
Время полного заряда	10 ⁻⁶ -10 ⁻³ ч	1–60 с	10 мин – 10 ч
Эффективность разряда	1–0	0.85–0.99	0.7–0.95
Количество полных циклов, n	»10 ⁶ (»10 лет)	> 10 ⁶ (> 10 лет)	10 ⁵ – 5·10 ⁵ (> 5 лет для НР – применений)
Номинальное напряжение, В	Высокое	2,7–2,3 В	Li-ion 3.7–3.2 В номинальное
Сохранность заряда	Низкая	Низкая	Высокая
Кривая разряда V/τ	Линейная	Линейная	Плоская
Температурный диапазон	–60 до 125°C	–40 до 65°C	–40 до 60°C разряд, 0 до 45°C заряд
Стоимость, кВт·ч	>\$1 000 000	>\$10 000	\$\$250–\$1000

особенно железа [11–42]. Поэтому необходимым условием организации производства суперконденсаторов коммерческими фирмами является обеспечение высокой чистоты электролита.

Производители коммерческих ЭХСК предпринимают необходимые меры, чтобы практически исключить наличие примесей в электролитах с целью минимизации саморазряда. Например, в [40] проводились измерения саморазряда для коммерческого ЭХСК Maxwell BCAP 3000 с номинальной емкостью 3000 Ф и напряжением 2.7 В. Исследования осуществлялись при температурах 278, 293, 308 и 323 К и при начальных напряжениях 2.7, 2.4, 2.1, 1.8 и 1.5 В. На рис. 4 показаны результаты измерений саморазряда такого ЭХСК. Видно, что для не очень высоких температур (278, 293 и 308К) саморазряд был ничтожен на протяжении более 100000 с. Следует отметить, что столь низкий саморазряд был получен для ЭХСК с неводным электролитом. Па-

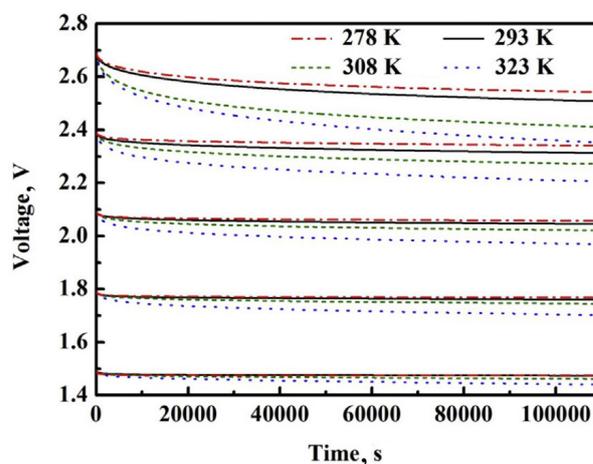


Рис. 4. Профили саморазряда ЭХСК Maxwell BCAP 3000 при разных температурах и начальных напряжениях [40]

Fig. 4. Self-discharge profiles of Maxwell BCAP 3000 supercapacitor at different temperatures and initial voltages [40]

дение напряжения на клеммах увеличивается с увеличением исходного напряжения и температуры. Ничтожный саморазряд был достигнут также для коммерческих ЭХСК A600 F компании NessCap [43].

2.2. NessCap Co. (Республика Корея)

Южнокорейская компания NessCap Co. входит в число примерно 10 производителей ЭХСК-устройств, которые могут хранить столько заряда, что начинают стирать функциональное различие между суперконденсатором и аккумулятором. Эта компания предлагает устройство с впечатляющей емкостью 5000 Ф при напряжении 27 В в корпусе с объемом чуть 0.5 л, которое работает лучше с точки зрения энергии и удельной мощности. По сравнению с аккумуляторами суперконденсаторы NessCap могут выдавать гораздо большую мощность при заданном весе, могут заряжаться за секунды, а не часы, и могут работать при более экстремальных температурах. Эти суперконденсаторы во многих отношениях превосходят аккумуляторы и, безусловно, могут все чаще использоваться в гибридных электрических автомобилях и автомобилях на топливных элементах.

Суперконденсаторы предлагают широкий спектр применений в космических полетах. Целью этой деятельности было проведение ресурсных испытаний коммерческих готовых суперконденсаторов (COTS) от различных производителей, оценка их производительности после длительного воздействия вакуума и исследование балансирую-

щих конструкций [44]. Полученные взаимодополняющие результаты проложили путь к текущей деятельности, связанной с квалификацией Nesscap 10F и соответствующей разработки модульного блока суперконденсаторов для космических приложений.

В обзорной статье [45] рассматриваются последние аспекты исследований и применений ЭХСК, в которых подчеркивается взаимосвязь между свойствами материалов и электрическими характеристиками. В табл. 3 даются характеристики суперконденсаторов, выпускаемых различными компаниями. Видно, что величины удельной энергии ЭХСК компании NessCap довольно высоки по сравнению с большинством других компаний.

Суперконденсаторы с электрической емкостью, достигающей тысяч Фарад, становятся привлекательными для хранения энергии в регенеративных энергетических силовых электрических системах, описанных в [46], где приведены характеристики высокоэнергетических ЭХСК с органическими и водными электролитами. Демонстрируется удельная энергия до 5–6 Вт·ч/кг и удельная мощность, достигающая 3–5 кВт/кг у коммерческих ЭХСК. Обсуждаются преимущества и недостатки суперконденсаторов в сравнении с аккумуляторами.

Таблица 3 / Table 3

Характеристики суперконденсаторов, выпускаемых различными компаниями [45]

Characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [45]

Компания	Страна	Тип	Емкость, Ф	Напряжеие, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг	T, °C	Применение
Maxwell	США	Симметричный	5.8–500	16–160	2.3–4	3.6–6.8	–40/+65	Транспорт, энергия
NessCap	Канада	Симметричный	3–5000	2.3–2.7	2.3–5.7	6–17	–40/+65	Грузовой транспорт
Panasonic	Япония	Симметричный	0.1–1.5	3.6–5.5	0.15–1.5	2.5–6.8	–40/+65	Электроника
Yunasko	Украина	Симметричный	400–3000	2.7	4.7–6.2	7.1–41	–40/+60	Транспорт, ветряные турбины, UPS
SPS Cap	Китай	Симметричный	0.5–500	16–2300	1.4–3.6	0.3–0.7	–40/+60	Транспорт, ветряные турбины

В [47] был предложен новый метод определения параметров модели эквивалентной электрической схемы суперконденсаторов. Метод основан на оценке временной зависимости напряжения, измеряемого на токовыводах суперконденсатора после его заряжения заданным импульсом тока. Измеренная зависимость напряжения от времени описывается экспоненциальной функцией, где показатель степени пропорционален квадратному корню из времени. Этот член отражает перераспределение зарядов путем диффузии внутри структуры суперконденсатора. Эквивалентная электрическая схема суперконденсаторов описывается пятью параметрами – двумя емкостями и тремя сопротивлениями. Два сопротивления в модели эквивалентной схемы представляют собой эквивалентное последовательное сопротивление и сопротивление утечки соответственно, тогда как третье сопротивление описывает сопротивление диффузии заряда в структуре суперконденсатора. Это сопротивление зависит от времени, и продемонстрирован способ расчета его значения.

В [48] для использования в качестве накопителей энергии в автомобильных системах с напряжением 42 В представлены два типа суперконденсаторных модулей. Модули демонстрируют высокую производительность и хорошую надежность с точки зрения способности к разряду и перезаряду, длительный срок службы, а также высокую энергию и мощность. В ходе симуляционного испытания системы с напряжением 42 В при регенеративном торможении мощностью 6 кВт модули продемонстрировали очень хорошие характеристики. В приложениях с высокой мощностью суперконденсаторы имеют много преимуществ по сравнению с аккумуляторами, особенно в отношении удельной мощности при высокой скорости заряда, термической стабильности, эффективности заряда-разряда и срока службы. ЭХСК также очень безопасны, надежны и экологичны. Стоимость суперконденсаторов по-прежнему высока по сравнению с аккумуляторами из-за небольших масштабов

производства, но очень быстро снижается. Предполагается, что в ближайшем будущем стоимость ЭХСК снизится до 300 долларов США за модуль с напряжением 42 В. Кроме того, стоимость обслуживания суперконденсатора практически равна нулю из-за его длительного срока службы. Следовательно, совокупная стоимость конденсатора и обслуживания в ближайшем будущем будет ниже, чем у аккумуляторов. В целом, сравнивая производительность, цену и другие параметры суперконденсаторов с аккумуляторами, можно сделать вывод, что суперконденсаторы являются наиболее вероятным кандидатом для хранения энергии в системах с напряжением 42 В.

В статье [49] проведено моделирование использования суперконденсатора в качестве замены аккумуляторной батареи. Внутренние параметры батареи и суперконденсатора получаются на основе характеристик тока заряда и разряда с использованием заранее определенной модели эквивалентной схемы. Подлежащая замене аккумуляторная батарея свинцово-кислотного типа на 12 В, емкостью 6,5 А·ч используется на мотоциклах с током заряда и разряда 6 А. Сменный суперконденсатор представляет собой батарею конденсаторов емкостью 1600 Ф с напряжением 2,7 В, в которой соединены последовательно целых 6 штук единичных ЭХСК с напряжением на клеммах 16,2 В и зарядным током 12 А. Для получения такой же характеристики суперконденсатора, как и характеристика заменяемого аккумулятора, производится модификация его внутренних параметров. Результаты показывают, что суперконденсатор может заменить батарею в течение 1000 секунд.

Суперконденсаторы рекомендуются для применения в автомобилях, трамваях, автобусах, кранах, вилочных погрузчиках, ветряных турбинах, для выравнивания электрической нагрузки в стационарных и транспортных системах и т. д. [50]. Несмотря на технологическую зрелость суперконденсаторов, исчерпывающей литературы по этой теме не хватает. Было разработано множество

высокоэффективных материалов и внедрены новые научные концепции. Принимая во внимание коммерческий интерес к этим системам и новые научные и технологические разработки, сейчас идеальное время для публикации книги [50], в которой собраны все эти новые знания. Книга начинается с введения общих принципов электрохимии, свойств электрохимических конденсаторов и методов электрохимического определения характеристик. Затем обсуждаются ДСК и псевдоконденсаторы, рассматриваются различные электролитные системы. Также рассматриваются моделирование, производство промышленных конденсаторов, ограничения, испытания, надежность и области применения.

В [51, 52] сообщается о новом электроде суперконденсатора, состоящем из многокомпонентных наночеток типа ядро-оболочка $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$, основанных на применении простого и экономически эффективного метода. Данный гибридный электрод имеет значительно повышенную удельную емкость. Асимметричный суперконденсатор на основе этого уникального гибридного наночетка в качестве анода и пленки активированного угля в качестве катода демонстрирует высокую плотность энергии, высокую плотность мощности и длительный срок службы.

Разработка тонкослойных структур на гибких токоъемниках стала эффективной стратегией создания современных портативных и носимых источников питания. Был изготовлен гибкий и эффективный электрод на основе подложки из электроформованных пористых углеродных нановолокон (PCNF) с тщательно разработанными тонкослойными наноструктурами ядро-оболочка $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{TLs@PCNFs})$ [53]. Полученный в результате автономный композит $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{TLs@PCNFs}$ использовался непосредственно в качестве гибкого электрода в трехэлектродной системе для исследований суперконденсаторов без связующего вещества или токоъемника на основе ме-

талла. Уникальная тонкослойная структура $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{TLs@PCNFs}$ позволяет полностью использовать синергетические эффекты как высоких электрохимических характеристик кобальта, никеля и ванадия, так и превосходной проводимости и гибкости PCNF. Благодаря своим интригующим структурным особенностям $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{TLs@PCNFs}$ и PCNF использовались непосредственно в качестве положительного и отрицательного электродов соответственно для изготовления гибких полностью твердотельных асимметричных суперконденсаторов, которые обеспечивают превосходную гибкость и надежность, высокую удельную энергию и удельную мощность (59.7 Вт·ч/кг при 1.97 кВт/кг) и исключительную циклическую стабильность (сохранение емкости 88.5% после 3000 циклов при 5.0 А/г)). Эта производительность сравнима или выше, чем у высококлассных коммерчески доступных суперконденсаторов и большинства ранее описанных асимметричных устройств. Поэтому считается, что данная новая конструкция демонстрирует большой потенциал в разработке гибких устройств хранения энергии с высокой плотностью энергии и мощности в будущем.

В обзоре [54] особое внимание уделяется различным типам суперконденсаторов, таким как ДСК, гибридные суперконденсаторы и псевдосуперконденсаторы. Кроме того, обсуждаются описанные различные стратегии синтеза, включая золь-гель, электрополимеризацию, гидротермию, совместное осаждение, химическое осаждение из паровой фазы, прямое покрытие, вакуумную фильтрацию, удаление легирующих примесей, микроволновое вспомогательное средство, полимеризацию на месте, электроформование, карбонизацию, методы окунания и сушки. Кроме того, обобщены различные функционализации материалов электродов ЭХСК. Помимо потенциальных применений даются краткие сведения о последних достижениях и связанных с ними проблемах, а также выводы. Этот обзор является примечательным дополнением из-за его простоты

и краткости применительно к ЭХСК и может быть полезен исследователям, не занимающимся непосредственно электрохимическим хранением энергии.

Пористый углерод обладает рядом преимущественных свойств с точки зрения его использования в энергетических приложениях, требующих ограниченного пространства, например в электродных материалах для суперконденсаторов и в качестве твердотельных накопителей водорода. Привлекательные свойства пористого углерода включают широкое распространение, химическую и термическую стабильность, простоту обработки и низкую плотность каркаса. Активированные угли, которые являются наиболее изученным классом пористых углей, традиционно используются в качестве носителей катализаторов или адсорбентов, но в последнее время они все чаще используются или находят потенциальное применение в производстве суперконденсаторов и в качестве материалов для хранения водорода. В [55] представлены современные достижения в области приготовления активированного угля с акцентом на наиболее интересные разработки, которые позволяют лучше контролировать или максимизировать пористость, использовать дешевые и легко доступные прекурсоры и адаптировать морфологию. Этот обзор показывает, что возобновившийся интерес к синтезу активированных углей сопровождается интенсивными исследованиями их использования в суперконденсаторах, где они остаются предпочтительным электродным материалом.

В работе [56] представлен обзор гибридных автомобилей на базе суперконденсаторов. Основное внимание уделяется изучению разряда суперконденсаторной батареи. Для решения этой задачи была использована недорогая точная цифровая система. В [56] исследуется влияние различных параметров на поведение разряда суперконденсаторной батареи. Проведена обширная аппроксимация экспериментальных данных для характеристики поведения собственного разряда суперконденсаторов, а также моде-

лирование использования суперконденсатора в качестве замены аккумуляторной батареи. Внутренние параметры батареи и суперконденсатора получаются на основе характеристик тока заряда и разряда с использованием заранее определенной модели эквивалентной схемы.

В табл. 4, 5 приведено сопоставление характеристик ЭХСК, разработанных компа-

Таблица 4 / Table 4

Сопоставление характеристик суперконденсаторов (с органическим электролитом), разработанных компаниями NESSCAP и EPCOS [56]

The comparison of characteristics of supercapacitors (with organic electrolyte) manufactured by NESSCAP and EPCOS [56]

Технические характеристики	NESSCAP Cell Type ESHSP-5000C0-002R7	EPCOS Cell Type B49410B-2506Q000
Номинальная емкость, Ф; допуск, %	5 000 -10%, +20%	5 000 -10%, +30%
Номинальное напряжение, В	2.7	2.5
Максимальное внутреннее сопротивление, Ом	0.35 (0.4)	(0.2) 0.35
Максимальный ток утечки, мА	22	-
Импульсное напряжение, В	2.85	2.8
Максимальная запасенная энергия при номинальном напряжении, Дж	18225 (5.06 Вт·ч)	15625 (4.34 Вт·ч)
Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹ ; Вт·ч·л ⁻¹ при номинальном напряжении	5.69; 7.10	4.1; 4.7
Удельная мощность, кВт·кг ⁻¹ ; кВт·л ⁻¹	5.12; 6.39*	2; 2.3**
Масса, г	890	1050
Объем, мл	713	930
Диапазон рабочих температур, °С	-40...+ 60	-30...+70
Срок службы (количество циклов)	500 000	500 000

Примечание. Нагрузка ячейки: *равна ее внутреннему сопротивлению, **превышает ее внутреннее сопротивление.

Note. *The cell load is equal to its internal resistance, **The cell load is higher than its internal resistance.

Таблица 5 / Table 5

Сопоставление характеристик батарей суперконденсаторов (с органическим электролитом), разработанных компаниями NESSCAP и EPCOS [56]

The comparison of characteristics of batteries of supercapacitors (with organic electrolyte) manufactured by NESSCAP and EPCOS [56]

Технические характеристики	NESSCAP Module Type EMHSP-5000C0-002R7	EPCOS Module Type B48621A-9215Q024
Номинальная емкость, Ф; допуск, %	238 (21 ячейка по 5000 Ф/ 2.7 В в серии)	210 24 ячейки по 5000 Ф/ 2.5 В в серии
Номинальное напряжение, В	52.5 (56.7max)	56
Максимальное внутреннее сопротивление, мОм	7(8.5)	4(8)
Максимальный ток утечки, мА	110	–
Импульсное напряжение, В	59.8	64
Максимальная запасенная энергия при номинальном напряжении, Дж	382600 (106 Вт·ч)	329280 (91.5 Вт·ч)
Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹ ; Вт·ч·л ⁻¹ при номинальном напряжении	3.3; 2.8	3; 2.1
Удельная мощность, кВт·кг ⁻¹ ; кВт·л ⁻¹	3.0; 2.5*	1.6; 1.1**
Масса, г	32	30
Объем, мл	38.2	44
Диапазон рабочих температур, °С	–40...+ 60	–30...+70
Срок службы (количество циклов)	500000	500000

Примечание. Нагрузка модуля: *равна его внутреннему сопротивлению, **выше его внутреннего сопротивления.

Note. *The module load is equal to its internal resistance, **The module load is higher than its internal resistance.

ниями NESSCAP и EPCOS [56]. Как видим, характеристики NESSCAP более высокие. В табл. 4 приводятся данные для индивидуального суперконденсатора, а в табл. 5 – для батареи суперконденсаторов.

2.3. ApowerCap (541 Jefferson Ave. Suite 100 Suite 1 Redwood City, California, 94063, United States)

Транспортные средства на топливных элементах являются одним из наиболее привлекательных кандидатов на будущее благодаря своей высокой эффективности и способности использовать водород в качестве топлива. Однако их относительно плохой динамический отклик, высокая стоимость и ограниченный срок службы препятствовали их широкому распространению. С появлением больших суперконденсаторов (также известных как ультраконденсаторы, UC) с высокой удельной мощностью и переходом к гибридации в автомобильных технологиях гибридные автомобили на топливных элементах/суперконденсаторах привлекают все больше внимания. Топливные элементы в сочетании с суперконденсаторами могут создавать высокую мощность с быстрым динамическим откликом, что делает их хорошо подходящими для автомобильных применений [57]. Гибридные автомобили на топливных элементах с различными конфигурациями силовых агрегатов были оценены на основе моделирования, проведенного в Институте транспортных исследований Калифорнийского университета в Дэвисе. В табл. 6 приведены данные для ЭХСК различных известных компаний. Видно, что характеристики суперконденсаторов компании Apowercap самые высокие.

В литературе существует много путаницы и неопределенности относительно полезной мощности батарей аккумуляторов и суперконденсаторов для различных применений. Прояснение этой путаницы является одной из основных задач статьи [58]. Для определения мощности устройств чаще всего применяются три метода:

- 1) метод согласованного импеданса;
- 2) метод применяемый в United States Advanced Battery Consortium;
- 3) метод импульсной энергоэффективности (используется в Калифорнийском университете в Дэвисе).

Таблица 6 / Table 6

Характеристики ЭХСК различных компаний [57]
 Characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [57]

Компания	Напряжение, В	Емкость, Ф	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг
Maxwell	2.7	2885	4.2	8834
Apowercap	2.7	450	5.89	24595
Ness	2.7	3640	4.2	928
Asahi glass	2.7	1375	4.9	390
Panasonic	2.5	1200	2.9	514
EPCOS	2.7	3400	4.3	760
Fuji heavy	3.8	1800	9.2	1025

Было обнаружено, что с использованием этих методов можно сделать вывод о совершенно разной мощности батарей и суперконденсаторов, даже если точно известны сопротивление и напряжение холостого хода [58]. В целом значения, полученные методом энергоэффективности для $EF = 90-95\%$, намного выше, чем два других метода, которые дают значения, соответствующие эффективности $70-75\%$. Для гибридных и аккумуляторных электромобилей максимальная полезная плотность мощности литий-ионного аккумулятора может быть выше, чем плотность, соответствующая эффективности 95% , поскольку пиковая мощность

трансмиссии используется реже и, следовательно, эффективность заряда/разряда снижается. Во всех случаях важно, чтобы были проведены тщательные и соответствующие измерения сопротивления устройств и сравнение полезной мощности способом, подходящим для применения, для которого устройства будут использоваться. В табл. 7 приведены характеристики ЭХСК различных компаний. Как видим, наиболее высокие характеристики у компании ApowerCap.

Гибридные конденсаторы и псевдоконденсаторы достигают гораздо более высокой плотности энергии благодаря быстрым окислительно-восстановительным ре-

Таблица 7 / Table 7

Основные характеристики суперконденсаторов различных компаний [58]. Сводка мощностных возможностей различных ультраконденсаторов для разрядов с постоянной и импульсной мощностью

Basic characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [58]. The summary of the power capability of various ultra-capacitors for discharges of constant and pulse power

Устройство / емкость	RC, с	Вт·ч·кг ⁻¹ ^a	(Вт·кг ⁻¹) _{95%}	(Вт·кг ⁻¹) _{const.pw} ; Вт·кг ⁻¹ ; % ^b	Эффективность в обоих направлениях PSFUDS 500, 1000 Вт·кг ⁻¹
Batscap/2700 Ф	0.54	42	2050	1000; 90; 93	0.98; 0.97
ApowerCap/450 Ф	0.63	5.8	2569	2105; 91; 89	0.993; 0.985
Maxwell/2900 Ф	1.1	4.3	981	900; 89; 89	0.97; 0.94
Nesscap/3150 Ф	1.3	4.5	982	1341; 90; 85	0.97; 0.94
JSR/1900 Ф	3.6	12	1037	971; 90; 89	0.97; 0.94

Примечание. ^aПолезная плотность энергии при постоянной мощности 200 Вт·кг^{-1} ; ^bВт·кг⁻¹ при постоянной мощности, при которой энергия снижается до «%» базовой плотности энергии и прогнозируемого снижения при этой постоянной плотности мощности.

Note. ^aUsable energy density at constant power of 200 W·kg^{-1} constant power; ^bW·kg⁻¹ at constant power at which the energy is reduced the “%” of base energy density and the expected reduction at that constant power density.

акциям. Однако, хотя все они могут быть классифицированы как электрохимические суперконденсаторы, различные механизмы накопления заряда изменяют их электрохимические характеристики по сравнению с двойнослойными конденсаторами (ДСК) [59]. Все предположения и потенциальные неопределенности в отсутствие стандартных показателей производительности и метода испытаний, затрудняют надежную оценку производительности различных электрохимических систем, что препятствует развитию передовых технологий хранения энергии и затрудняет сравнение между различными системами хранения энергии (аккумуляторные батареи, электрохимические конденсаторы и гибридные устройства). В связи с этим суммируются неопределенности, связанные с показателями производительности и оценкой электрохимических конденсаторов, и анализируются способы минимизации неопределенностей как для конденсаторов с двойным электрическим слоем (ДСК), так и для гибридных суперконденсаторов. В табл. 8 приведены характеристики ЭХСК различных компаний. Как видим, наиболее высокие характеристики у компании ApowerCap.

2.4. Skeleton Technologies (ФРГ, Эстония)

В табл. 9 приведены характеристики суперконденсаторов, производимых различными компаниями, в том числе Skeleton

Technologies. Эти данные были представлены на международной конференции по электромобилям IEEE (IEVC), 2014 г. [60].

2.5. EPCOS (Мюнхен, ФРГ)

Фундаментальные принципы хранения заряда в связи с важными физико-химическими характеристиками электродных материалов рассматриваются в обзоре [61], при этом углеродные электроды, в частности, активированный уголь, углеродные волокна и аэрогели, углеродные нанотрубки и графен, исследуются с точки зрения повышения характеристик энергии и плотности мощности ЭХСК. Псевдоемкостные материалы, в частности, оксиды и нитриды переходных металлов, а также проводящие полимеры, обладают потенциалом для дальнейшего улучшения характеристик суперконденсаторов за счет синергетических эффектов и асимметричного дизайна. Ожидается, что исследования, направленные на лучшее понимание накопления заряда в субмикрорах, дизайна материалов и улучшения характеристик альтернативных электролитов, значительно расширят возможности этих устройств. В табл. 10 приведены характеристики ЭХСК различных компаний, в том числе для EPCOS.

Согласно [46] коммерческие суперконденсаторы обладают запасенной удельной энергией, достигающей 5–6 Вт·ч/кг, и удельной мощностью, достигающая 3–6 кВт/кг.

Таблица 8 / Table 8

Характеристики суперконденсаторов, выпускаемых различными промышленными компаниями [59]
Characteristics of supercapacitors manufactured by various industrial companies [59]

Фирма производитель	Напряжение, В	Емкость, Ф	RC, с	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, Вт/кг
ApowerCap	2.7	450	0.58	5.89	2574
Asahi Glass	2.7	1375	3.4	4.9	390
EPCOS	2.7	3280	1.48	4.3	760
Fuji Heavy	3.8	1800	2.6	9.2	1025
Maxwell	2.7	2885	1.1	4.2	994
Nesscap	2.7	3640	1.1	4.2	928
Panasonic	2.5	1200	1.2	2.3	514
Skeleton	3.4	3090	1.47	9.0	1730

Таблица 9 / Table 9

Характеристики суперконденсаторов, производимых различными компаниями [60]
 Characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [60]

Устройство	Напряжение, В	Емкость, Ф	Внутреннее сопротивление, мОм	RC, с	Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹	Удельная мощность, Вт·кг ⁻¹ (95%)	Вт·кг ⁻¹ согласно импеданс	Масса, кг	Объем, л
Maxwell	2.7	2885	0.375	1.1	4.2	994	8836	0.55	0.414
Maxwell	2.7	605	0.90	0.55	2.35	1139	9597	0.20	0.211
Vinatech	2.7	336	3.5	1.2	4.5	1085	9656	0.054	0.057
Vinatech	3.0	342	6.6	2.25	5.6	710	6321	0.054	0.057
Lohus	2.7	3000	0.45	1.4	4.0	828	7364	0.55	0.49
Lohus	2.7	2000	0.54	1.1	4.0	923	8210	0.37	0.346
Skeleton Technol.	3.4	3200	0.47	1.5	9.0	1730	15400	0.40	0.284
Skeleton Technol.	3.4	850	0.8	0.68	6.9	2796	24879	0.145	0.097
Yunasko	2.7	510	0.9	0.46	5.0	2919	25962	0.078	0.055
Yunasko	2.75	480	0.25	0.12	4.45	10241	91115	0.060	0.044
Yunasko	2.75	1275	0.11	0.13	4.55	8791	78125	0.22	0.15
Yunasko	2.7	7200	1.4	10	26	1230	10947	0.119	0.065
Yunasko	2.7	5200	1.5	7.8	30	3395	30200	0.068	0.038
Ness	2.7	1800	0.55	1.0	3.6	975	8674	0.38	0.277
Ness	2.7	3640	0.30	1.1	4.2	928	8010	0.65	0.514
Ness (сул)	2.7	3160	0.4	1.3	4.4	982	8728	0.522	0.379
LS Cable	2.8	3200	0.25	0.80	3.7	1400	12400	0.63	0.47
BatScap	2.7	2680	0.20	0.54	4.2	2050	18225	0.50	0.572
JSR Micro (активный углерод)	3.8	1100 2300 (plast. case)	1.15 0.77	1.21 1.6	10 7.6	2450 1366	21880 12200	0.144 0.387	0.077 0.214

Таблица 10 / Table 10

Характеристики ЭХСК, выпускаемых различными компаниями [61]
 Characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [61]

Устройство	Напряже- ние, В	Емкость, Ф	Внутреннее сопротив- ление, МОм	RC, с	Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹	Удельная энергия, Вт·кг ⁻¹ (95%)	Вт·кг ⁻¹ согласо- ванный импеданс	Масса, кг	Объем, л
Maxwell ^c	2.7	2800	0.48	1.4	4.45	900	8000	0.475	0.32
Maxwell	2.7	650	0.8	0.52	2.5	1281	11 390	0.20	0.211
Maxwell	2.7	350	3.2	1.1	4.4	1068	9492	0.06	0.05
Ness	2.7	1800	0.55	1.0	3.6	975	8674	0.38	0.277
Ness	2.7	3640	0.3	1.1	4.2	928	8010	0.65	0.514
Ness	2.7	5085	0.24	1.22	4.3	958	8532	0.89	0.712
Ashai glass (propylene carbonate)	2.7	1375	2.5	3.4	4.9	390	3471	0.21	0.151
Panasonic (propylene carbonate)	2.5	1200	1.0	1.2	2.3	514	4596	0.34	0.245
Panasonic	2.5	1791	0.3	0.54	3.44	1890	16800	0.31	0.245
Panasonic	2.5	2500	0.43	1.1	3.7	1035	9200	0.395	0.328
EPCOS	2.7	3400	0.45	1.5	4.3	760	6750	0.60	0.48
LS cable	2.8	3200	0.25	0.8	3.7	1400	12400	0.63	0.47
propylene carbonate)	2.7	1350	1.5	2.0	4.9	650	5875	0.21	0.151
Power sys. (advanced carbon, propylene carbonate)	3.3	1800	3.0	5.4	8.0	825	4320	0.21	0.15
ESMA-Hybrid (C/NiO/aqueous electrolytes)	1.3	10000	0.275	2.75	1.1	156	1400	1.1	0.547
Fuji heavy industry-hybrid (C/metal oxide)	3.8	1800	1.5	2.6	9.2	1025	10375	0.232	0.143

Примечание. ^aПлотность энергии при постоянной мощности 400 Вт/кг; номинальное напряжение, (1/2) номинального напряжения; ^b мощность рассчитыается на основе $P = (9/16) \cdot (1 - EF)V^2/R$, EF – эффективность разряда; ^c во всех устройствах в качестве электролита используется ацетонитрил за исключением указанных.

Note. ^aEnergy density at the constant power of 400 W/kg; the rated voltage V , (1/2) V of the rated voltage; ^b power is based on $P = (9/16) \cdot (1 - EF)V^2/R$, EF – efficiency of discharge; ^c apart from noted all the devices use acetonitrile as the electrolyte.

В табл. 11 сравниваются характеристики ЭХСК с органическими и водными электролитами компаний MAXWELL и ESMA.

Таблица 11 / Table 11

Сравнение характеристик суперконденсаторных ячеек с органическими и водными электролитами [46]

The comparison of characteristics for supercapacitor cells containing organic and aqueous electrolytes [46]

Технические характеристики	MAXWELL TECHNOLOGIES Cell Type BCAP-3000P270	ESMA Cell Type (водный электролит) ECT 04
Номинальная емкость, Ф; допуск, %	3 000	3 200
Номинальное напряжение, В	2.7	1.5
Максимальное внутреннее сопротивление, Ом	0.24 (0.29)	0.6 (0.9)
Максимальный ток утечки, мА	5.2	5
Импульсное напряжение, В	–	1.6
Максимальная запасенная энергия при номинальном напряжении, Дж	10935 (3.04 Вт·ч)	3600 (1 Вт·ч)
Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹ ; Вт·ч·л ⁻¹ при номинальном напряжении	5.52; 6.4	2.94; 5.12
Удельная мощность, кВт·кг ⁻¹ ; кВт·л ⁻¹	5.12; 6.39*	2.64; 4.61*
Масса, г	550	340
Объем, мл	475	195
Диапазон рабочих температур, °С	-40...+ 65	-50...+50
Срок службы (количество циклов)	1000 000	> 300000

Примечание. *Нагрузка суперконденсатора равна его внутреннему сопротивлению.

Note. *The supercapacitor load is equal to its internal resistance.

В табл. 12 сравниваются характеристики ЭХСК компаний MAXWELL и ESMA.

Из табл. 12 следует, что суперконденсаторы Module Type BMOD- 0165P048 компании MAXWELL TECHNOLOGIES обладают более высокими величинами удельной энергии и удельной мощности по сравне-

Таблица 12 / Table 12

Сравнение характеристик батарей ЭХСК компаний MAXWELL и ESMA [62]

The comparison of characteristics of the batteries of supercapacitors manufactured by MAXWELL and ESMA [62]

Технические характеристики	MAXWELL TECHNOLOGIES Module Type BMOD-0165P048	ESMA Module Type 30EC501U
Номинальная емкость, Ф; допуск, %	165 (18 ячеек по 3000 Ф/ 2.7 В в серии)	200 (30 ячеек по 6000 Ф/ 1.5 В в серии)
Номинальное напряжение, В	48	45
Максимальное внутреннее сопротивление, Ом	5.2 (6.1)	9 (14)
Максимальный ток утечки, мА	5.2	10
Импульсное напряжение, В	–	48
Максимальная запасенная энергия при номинальном напряжении, Дж	196830 (54.7 Вт·ч)	202500 (56.2 Вт·ч)
Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹ ; Вт·ч·л ⁻¹ при номинальном напряжении	3.81; 7.9	2.08 2.85
Удельная мощность, кВт·кг ⁻¹ ; кВт·л ⁻¹	7.8; 8.7*	2.07; 2.85*
Масса, г	14.2	27
Объем, мл	12.6	19.7
Диапазон рабочих температур, °С	-40...+65	-50...+50
Срок службы (количество циклов)	1 000 000	300 000

Примечание. *Нагрузка модуля равна его внутреннему сопротивлению.

Note. *The module load is equal to its internal resistance.

нию с суперконденсаторами Module Type 30EC501U компании ESMA.

2.6. Panasonic (Осака, Япония)

Коммерческие суперконденсаторы, производимые компаниями Saft, Maxwell, Panasonic, CCR, Ness, EPCOS и Power Systems, были протестированы при разрядах

при постоянном токе и постоянной мощности, чтобы оценить их применимость для приложений с усилителем питания в гибридных электромобилях (HEV) [62]. Коммерческие литий-ионные аккумуляторы от компаний Saft и Shin-Kobe также были протестированы в аналогичных условиях. Внутренние сопротивления измеряли методами электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), а также методом «iR drop». Также были зарегистрированы измерения саморазряда. По сравнению с предыдущими поколениями суперконденсаторов ячейки показали улучшенные токовые и энергетические возможности. Тем не менее, их плотность энергии все еще слишком мала для достижения целей, поставленных «Партнерством за новое поколение транспортных средств (PNGV) для двигателей HEV». ЭХСК, использующие ацетонитрил в качестве растворителя электролита, обеспечивают более высокую производительность, хотя необходимо решить вопросы безопасности. Из табл. 13 видно, что основные характеристики (удельная энергия и удельная мощность) суперконденсаторов компании Panasonic являются более

высокими по сравнению с большинством других компаний.

В крайней правой колонке приведены величины удельной мощности, согласованные с данными импеданса – это максимальные величины при минимальных характеристических временах заряда-разряда.

2.7. Fuji Heavy

Фундаментальные принципы накопления заряда в связи с важными физическими и химическими характеристиками материалов электродов ЭХСК рассматриваются в обзоре [62]; при этом углеродные электроды, в частности, активированный уголь, углеродные волокна и аэрогели, углеродные нанотрубки и графен, исследуются с точки зрения повышения плотности энергии и мощности ЭХСК. Рассмотрение осуществляется для разных фирм, в том числе для Fuji Heavy. В обзоре [62] суммируется прогресс в области механизмов, новых материалов и новых конструкций устройств для суперконденсаторов. Во-первых, фундаментальное понимание механизма в основном сосредоточено на взаимосвязи между структурными свойствами

Таблица 13 / Table 13

Характеристики ЭХСК, выпускаемых различными компаниями [62]
Characteristics of supercapacitors manufactured by various companies [62]

Производитель	Идентификатор ячейки (количество ячеек)	Средняя удельная емкость, А·ч/кг	Удельная мощность, измеренная при определенном токе, Вт/кг	Средняя удельная емкость, А·ч/кг	Удельная мощность, измеренная при определенном токе, Вт/кг
Saft	SAFT ($n = 6$)	2.24	6.17	2.07	308.5
Maxwell	PC2500 ($n = 7$)	1.65	5.62	1.41	281.2
CCR	CCR2000 ($n = 3$)	1.69	9.95	1.08	497.3
CCR	CCR3000 ($n = 3$)	1.92	8.00	1.34	399.9
Panasonic	UPAN ($n = 2$)	1.84	12.97	1.60	648.5
Panasonic	UPA ($n = 2$)	1.67	11.94	0.78	597.0
Panasonic	UPB ($n = 2$)	0.96	11.81	0.57	590.7
Ness	NESS ($n = 4$)	1.28	6.42	1.15	320.8
EPCOS	EP12 ($n = 2$)	0.78	2.21	0.80	156.5
EPCOS	EP27 ($n = 4$)	1.38	1.53	1.27	304.6
Power System	PSL ($n = 2$)	2.14	21.52	1.31	869.5

электродных материалов и их электрохимическими характеристиками, основанными на некоторых методах определения характеристик *in situ* и моделировании. Во-вторых, обсуждаются некоторые новые электродные материалы, в том числе металл-органические каркасы (MOF), ковалентные органические каркасы (COFs), MXenes, нитриды металлов, черный фосфор, LaMnO_3 и RbAg_4Y_5 /графит. В-третьих, инновации в устройствах для следующего поколения суперконденсаторов представлены последовательно, в основном с акцентом на проточные суперконденсаторы, линейные суперконденсаторы переменного тока (AC), суперконденсаторы, усиленные окислительно-восстановительным электролитом, гибридные суперконденсаторы с ионами металлов, микросуперконденсаторы (оптоволоконные,

плоские и трехмерные) и многофункциональные суперконденсаторы, включая электрохромные суперконденсаторы, самовосстанавливающиеся суперконденсаторы, пьезоэлектрические суперконденсаторы, суперконденсаторы с памятью формы, тепловые самозащищающиеся суперконденсаторы, тепловые самозаряжающиеся суперконденсаторы и фотосамозаряжающиеся суперконденсаторы. Наконец, освещаются будущие разработки и ключевые технические проблемы, связанные с дальнейшими исследованиями в этой перспективной области. Особенно важными являются разработки литий-ионных конденсаторов с графеновыми электродами. О достижениях в области литий-ионных конденсаторов компании Fuji Heavy свидетельствуют данные, приведенные в табл. 14.

Таблица 14 / Table 14

Характеристики литий-ионных конденсаторов [62]
Characteristics of lithium-ion capacitors [62]

Литий-ионный конденсатор	Рабочее напряжение, В	Плотность энергии, Вт·ч/кг	Плотность мощности, Вт/кг	Цикл*
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // С нанопластина	1–3	63	6	6000 (97%)
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // нанопористый уголь	1–3	57	10	2000 (92%)
Mesoporous MnO// активированный уголь	0.1–4	227	3	5000 (76%)
MnO нанокристалл@C// активированный уголь	0.1–4	220	3	3600 (95%)
MnNCN// активированный уголь	0.1–4	103	8.5	5000 (99%)
Nb_2O_5 @CMK-3// активированный уголь	0.5–3	44	8.7	1000 (87%)
NbNZ/активированный уголь	0–4	149	45	15 000 (95%)
CuBi_2O_4 микросферы// активированный уголь	0.2–3	24	2	1500 (85%)
TiO_2 @RGO// активированный уголь	0–3	50	4	5000 (77%)
H-TiO ₂ массив нанопроволок// активированный уголь	0–3	94	15	3000 (78%)
TiO@EG//EG	0–3	72	3	1000 (68%)
Li_3VO_4 @EG//EG	0–3.8	110	3.87	2400 (86%)

Примечание. *Номер цикла с сохранением емкости в скобках.

Note. *Cycle number with capacitance retention given in brackets.

2.8. Asahi Glass (Токио, Япония)

Электрохромные суперконденсаторы двойного назначения (ECS), которые показывают свою зарядную емкость в реальном времени цветом, изготавливаются с использованием триоксида вольфрама (WO_3) и ионных гелей, легированных литием, содержащих гидрохинон (HQ) [62]. ECS могут одновременно служить как электрохромными устройствами, так и суперконденсаторами. Характеристики окрашивания/отбеливания и заряда/разряда исследуются в диапазоне от 0 до -1.5 В. При оптимальной концентрации HQ наблюдается большой контраст пропускания ($\sim 91\%$), высокая эффективность окрашивания (~ 61.9 $см^2/Кл$), высокая поверхностная емкость (~ 13.6 $мФ/см^2$) и достигается хорошая циклическая стабильность заряда/разряда. Гибкие ECS изготавливаются на пластиковых подложках с использованием упругих гелевых электролитов и обладают хорошей прочностью на изгиб. Кроме того, практическая осуществимость оценивается путем демонстрации использования ECS в качестве накопителя энергии и источника питания. В табл. 15 приводятся дан-

ные, полученные для гибких ЭХСК в компании Asahi Glass.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагается обзор современной научно-технической литературы по суперконденсаторам, выпускаемым различными промышленными компаниями Maxwell Technologies (Калифорния, США), NessCap (Республика Корея), ApowerCap (Калифорния, США), Skeleton Technologies (ФРГ, Эстония), EPCOS (Мюнхен, ФРГ), Panasonic (Осака, Япония), Fuji Heavy (Сибуйя, Япония), Asahi Glass (Токио, Япония), ESMA (Московская обл., РФ). Преимущества суперконденсаторов (ЭХСК) по сравнению с аккумуляторами: большая удельная мощность, большая циклируемость, возможность работы при экстремальных температурах от -50 до $+60^\circ C$, КПД по энергии может приближаться к 100%, возможность заряда за очень короткое время. Рассмотрены характеристики ЭХСК: удельная энергия, удельная мощность, время полного разряда, время полного заряда, эффективность разряда, количество полных циклов,

Таблица 15 / Table 15

Данные, полученные в Asahi Glass для гибких ЭХСК на основе WO_3 [62]

Data obtained in Asahi Glass for flexible WO_3 -based supercapacitors [62]

Электрод	Электролит	Рабочее напряжение, В	ΔT , %	Емкость, $мФ/см^2$	Плотность тока, $мА/см^2$
FTO	1 M $LiClO_4$ in пропиленкарбонат	-1.2	-50	5.2	0.02
FTO	H_2SO_4 + поливиниловый спирт, гель	-1.4	-43	28.3	0.2
FTO	H_2SO_4 (водный раствор)	-0.9	-76	12.8	0.4
FTO	0.5 M H_2SO_4 (водный раствор)	-2.5	-68	5.3	0.05
FTO	1 M $LiClO_4$ в пропиленкарбонате	-1.4	-33	11.8	0.1
ITO	Li^+ & HQ содержащий ионный гель (PVDF-co-HFP + [EMI][TFSI])	-1.5	-91	13.6	0.4

номинальное напряжение, температурный диапазон. Проведено сравнение характеристик суперконденсаторов, произведенных разными компаниями, с учетом их типов: псевдоконденсаторы, гибридные конденса-

торы, ЭХСК с водными и неводными электролитами, с гелевым электролитом, гибкие ЭХСК на пластиковых подложках, микросуперконденсаторы с металл-органическими каркасами, литий-ионные конденсаторы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Conway B. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Berlin, Germany, Springer Science & Business Media, 2013. 698 p.
2. Bagotsky V. S., Skundin A. M., Volkovich Yu. M. *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors*. Jhon Wiley & Sons Inc. Publisher, 2015. 400 p. <https://doi.org/10.1002/9781118942857>
3. Lidorenko N. S. Anomalous electrical capacitance and experimental models of hyperconductivity. *Doklady AN SSSR [Reports Academy of Sciences of the USSR]*, 1974, vol. 216, pp. 1261 (in Russian).
4. Volkovich Yu. M., Serdyuk T. M. Electrochemical Capacitors. *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, pp. 935–959. <https://doi.org/10.1023/A:1020220425954>
5. Vorotyntsev M. Modern State of Double Layer Study of Solid Metals. In: Bockris J. O'M., Conway B. E., White Ralph E., eds. *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York, Plenum Press, 1986, vol. 17, pp. 131–222. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2133-0_2
6. Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, pp. 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
7. Volkovich Yu. M., Mazin V. M., Urisson N. A. Study of the operation of double-layer capacitors based on carbon materials. *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, pp. 825–532 (in Russian).
8. Gurevich I. G., Volkovich Yu. M., Bagotsky V. S. *Zhidkostnyye poristyye elektrody [Liquid porous electrodes]*. Science and technology. Minsk, Nauka i tekhnika, 1974. 244 p. (in Russian).
9. Volkovich Yu. M., Filippov A. N., Bagotsky V. S. *Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology*. London, Springer Publisher, 2014. 328 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6377-0>
10. Lasrado D., Ahankari S., Kar K. K. *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials*. Springer Series in Materials Science. Springer, 2021. 304 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2>
11. Volkovich Yu. M. Self-Discharge of Supercapacitors: A Review. *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, pp. 24–36. <https://doi.org/10.1134/S1023193523010123>
12. Diab Y., Venet P., Gualou H., Rojat G. Self-discharge characterization and modeling of electrochemical capacitor used for power electronics applications. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2008, vol. 24, pp. 510–517. <https://doi.org/10.1109/TPEL.2008.2007116>
13. Kurzweil P., Shamonin M. State-of-charge monitoring by impedance spectroscopy during long-term self-discharge of supercapacitors and Lithium-Ion batteries. *Batteries*, 2018, vol. 4, article no. 35. <https://doi.org/10.3390/batteries4030035>
14. Liu K., Yu C., Guo W., Ni L., Yu J., Xie Y., Wang Z. Recent research advances of self-discharge in supercapacitors: Mechanisms and suppressing strategies. *J. Energy Chemistry*, 2021, vol. 58, pp. 2219–2251. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.09.041>
15. Innocent Sunday Ike, Sunny E. Iyuke, Iakovos Sigalas. Understanding performance limitation and suppression of leakage current or self-discharge in electrochemical capacitors: A review. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, pp. 661–680. <https://doi.org/10.1039/C5CP05459A>
16. Shen J. F., He Y. J., Ma Z. F. A systematical evaluation of polynomial based equivalent circuit model for charge redistribution dominated self-discharge process in supercapacitors. *J. Power Sources*, 2016, vol. 303, pp. 294–304. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.001>
17. Saha P., Khanra M. Equivalent circuit model of supercapacitor for self-discharge analysis – A comparative study. *2016 International Conference on Signal Processing, Communication, Power and Embedded System (SCOPEs)*. Paralakhemundi, India, 2016, pp. 1381–1386. <https://doi.org/10.1109/SCOPEs.2016.7955667>
18. Brouji H. E., Vinassa J. M., Briat O., Bertrand N., Woïrgard E. Ultracapacitors self discharge modelling using a physical description of porous electrode impedance. *Vehicle Power and Propulsion Conf. IEEE*. Harbin, China, 2008, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/VPPC.2008.4677493>
19. Bamgbopa M. O., Belaineh D., Mengistie D. A., Edberg J., Engquist I., Berggren M., Tybrandt K. Modelling of heterogeneous ion transport in conducting polymer supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, pp. 2184–2194. <https://doi.org/10.1039/D0TA09429C>
20. Rizoug N., Bartholomeus P. Modeling and characterizing supercapacitors using an online method.

- IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2010, vol. 57, pp. 3980–2990. <https://doi.org/10.1109/TIE.2010.2042418>
21. Huang M., Wu M. Qiu Z., Fan L., Lin J., Lin Y. A redox-mediator-doped gel polymer electrolyte applied in quasi-solid-state supercapacitors. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, vol. 131, article no. 39784. <https://doi.org/10.1002/app.39784>
22. Wang H., Zhou Q., Yao D., Ma H. Suppressing the Self-Discharge of Supercapacitors by Modifying Separators with an Ionic Polyelectrolyte. *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 5, article no. 1701547. <https://doi.org/10.1002/admi.201701547>
23. Ricketts B. W., Ton-That C. Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes. *J. Power Sources*, 2000, vol. 89, pp. 64–69. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00387-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00387-6)
24. Ceraolo M., Lutzemberger G. State-of-charge evaluation of supercapacitors. *J. Energy Storage*, 2017, vol. 11, pp. 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.03.001>
25. Rong Lan, John T. S. Irvine, Shanwen Tao. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, iss. 2, pp. 1482–1494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.004>
26. Davis M. A., Andreas H. A. Identification and isolation of carbon oxidation and charge redistribution as self-discharge mechanisms in reduced graphene oxide electrochemical capacitor electrodes. *Carbon*, 2018, vol. 139, pp. 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.065>
27. Oickle A. M., Tom J., Andreas H. A. Carbon oxidation and its influence on self-discharge in aqueous electrochemical capacitors. *Carbon*, 2016, vol. 110, pp. 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.011>
28. Satpathy S., Dhar M., Bhattacharyya B. K. Why supercapacitor follows complex time-dependent power law and does not obey normal exponential (e-t(RC)) rule? *J. Energy Storage*, 2020, vol. 31, article no. 101606. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101606>
29. Schneuwly A., Gallay R. Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends. *Proceeding PCIM*, 2000, vol. 2, pp. 1–10. Available at: https://www.researchgate.net/publication/260400351_Properties_and_Applications_of_Supercapacitors_From_the_State-of-the-art_to_Future_Trends (accessed 15 December, 2023).
30. Ghanbari T., Moshksar E., Hamedi S., Rezaei F., Hosseini Z. Self-discharge modeling of supercapacitors using an optimal time-domain based approach. *J. Power Sources*, 2021, vol. 495, article no. 229787. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229787>
31. Islam Tusher M. M., Hoque M. E., Uddin M. J., Mainuddin A., Mohammad, Uddin M. M. Talukder. A comparative study of a PEMFC, Battery, Super-capacitor based energy source owing to hybrid vehicle. *2019 International Conference on Sustainable Technologies for Industry 4.0 (STI)*. Dhaka, Bangladesh, 2019, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/STI47673.2019.9068061>
32. Kaus M., Kowal J., Sauer D. U. Modelling the effects of charge redistribution during self-discharge of supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 7516–7523. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.002>
33. Tevi T., Takshi A. Modeling and simulation study of the self-discharge in supercapacitors in presence of a blocking layer. *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, pp. 857–862. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.133>
34. Haque M., Li Q., Smith A. D., Kuzmenko V. Self-discharge and leakage current mitigation of neutral aqueous-based supercapacitor by means of liquid crystal additive. *J. Power Sources*, 2020, vol. 453, article no. 227897. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227897>
35. Liu M., Xia M., Qi R., Ma Q., Zhao M., Zhang Z. Lyotropic Liquid Crystal as an Electrolyte Additive for Suppressing Self-Discharge of Supercapacitors. *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, pp. 2531–2535. <https://doi.org/10.1002/celec.201900173>
36. Chung J., Park H., Jung C. Electropolymerizable isocyanate-based electrolytic additive to mitigate diffusion-controlled self-discharge for highly stable and capacitive activated carbon supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 369, article no. 137698. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137698>
37. Ge K., Liu G. Suppression of self-discharge in solid-state supercapacitors using a zwitterionic gel electrolyte. *Chem. Commun.*, 2019, vol. 55, pp. 7167–7170. <https://doi.org/10.1039/C9CC02424G>
38. Mishra R. K., Choi G. J., Sohn Y., Lee S. H., Gwag J. S. Reduced graphene oxide based supercapacitors: Study of self-discharge mechanisms, leakage current and stability via voltage holding tests. *Mater. Letters*, 2019, vol. 253, pp. 250–254. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.06.073>
39. Liu K., Yu C., Guo W., Ni L., Yu J., Xie Y., Wang Z. Recent research advances of self-discharge in supercapacitors: Mechanisms and suppressing strategies. *J. Energy Chemistry*, 2021, vol. 58, pp. 94–109. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.09.041>
40. Shen J. F., He Y. J., Ma Z. F. A systematical evaluation of polynomial based equivalent circuit model for charge redistribution dominated self-discharge process in supercapacitors. *J. Power Sources*, 2016, vol. 303, pp. 294–304. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.001>
41. Li Z., Wu F. Diagnostic Identification of Self-Discharge Mechanisms for Carbon-Based Supercapacitors with High Energy Density. *2011 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference*. Wuhan, China, 2011, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1109/APPEEC.2011.5748403>

42. Volfkovich Yu. M., Rychagov A. Yu., Mikhalin A. A., Sosenkin V. E., Kabachkov E. N., Shulga Yu. M., Michtchenko A. Self-discharge of a supercapacitor with electrodes based on activated carbon cloth. *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 910, article no. 116198. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116198>
43. Zorpette G.. Super charged [ultracapacitors]. *IEEE Spectrum*, 2005, vol. 42, no. 1, pp. 32–37. <https://doi.org/10.1109/MSPEC.2005.1377872>
44. Buerger B., Faure B., Latif D., Diblik L., Vasina P., Gineste V., Simcak M. Towards supercapacitors in space applications. *11th European Space Power Conference*, 2017, vol. 16, article no. 17003. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20171617003>
45. Berrueta A., Ursúa A., Martin S., Eftekhari A., Sanchis P. Supercapacitors: Electrical characteristics, modeling, applications, and future trends. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 2021, vol. 7, pp. 50869–50896. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2908558>
46. Obreja V. V. On the performance of commercial supercapacitors as storage devices for renewable electrical energy sources. *International Conference on Renewable Energy and Power Quality (ICREPQ2007)*, 2007, vol. 1, no. 5, pp. 531–535. <https://doi.org/10.24084/repqj05.329>
47. Sedlakova V., Sikula J., Majzner J., Sedlak P. Supercapacitor equivalent electrical circuit model based on charges redistribution by diffusion. *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, pp. 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.122>
48. Kim Y., Kim S., Lee S. Development of ultracapacitor modules for 42-V automotive electrical systems. *J. Power Sources*, 2003, vol. 114, pp. 366–373. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00708-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00708-5)
49. Sani A., Siahaan S., Mubarakah N. Supercapacitor performance evaluation in replacing battery based on charging and discharging current characteristics. *Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 309, article no. 012078. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/309/1/012078>
50. Azais P. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. 539 p. <https://doi.org/10.1002/9783527646661>
51. Zhao Y., Hu L. Zhao S., Wu L. Preparation of $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$ Core-Shell Flowers for Asymmetric Supercapacitor Materials with Ultrahigh Specific Capacitance. *Advanced Functional Materials*, 2016, vol. 26, pp. 4085–4093. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600494>
52. Schultz L. I., Querques N. P. Tracing the ultracapacitor commercialization pathway. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, vol. 39, pp. 1119–1126. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.145>
53. Hosseini H., Shahrokhian S. Advanced binder-free electrode based on core-shell nanostructures of mesoporous $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8\text{-Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ thin layers@ porous carbon nanofibers for high-performance and flexible all-solid-state supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 341, pp. 10–26. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.019>
54. Yaseen M., Khattak M. A. K., Humayun M., Usman M., Shah S. S., Bibi S., Hasnain B. S. U., Ahmad S. M., Khan A., Shah N., Tahir A. A., Ullah H. A review of supercapacitors: Materials design, modification, and applications. *Energies*, 2021, vol. 14, article no. 7779. <https://doi.org/10.3390/en14227779>
55. Sevilla M., Mokaya R. Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 1250–1280. <https://doi.org/10.1039/C3EE43525C>
56. Zhao H., Burke A. F. Fuel cell powered vehicles using supercapacitors-device characteristics, control strategies, and simulation results. *Fuel Cells*, 2010, vol. 10, iss. 5, pp. 879–896. <https://doi.org/10.1002/fuce.200900214>
57. Burke A., Miller M. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, iss. 1, pp. 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.092>
58. Zhao J., Burke A. F. Electrochemical Capacitors: Performance Metrics and Evaluation by Testing and Analysis. *Advanced Energy Materials*, 2021, vol. 11, article no. 2002192. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002192>
59. Davies A., Yu A. Material Advancements in Supercapacitors: From Activated Carbon to Carbon Nanotube and Graphene. *Can. J. Chem. Eng.*, 2011, vol. 89, pp. 1342–1357. <https://doi.org/10.1002/cjce.20586>
60. 2014 IEEE International Electric Vehicle Conference, Palazzo dei Congressi. Florence, Italy, December 17–19, 2014. Available at: <https://ieeexplore.ieee.org/xpl/conhome/7049460/proceeding> (accessed 15 December, 2023). <https://doi.org/10.1109/IEVC33942.2014>
61. Wang F., Wu X., Yuan X., Liu Z., Zhang Y., Fu L. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, vol. 46, pp. 6816–6854. <https://doi.org/10.1039/C7CS00205J>
62. Yun T. Y., Li X., Kim S. H., Moon H. C. Dual-function electrochromic supercapacitors displaying real-time capacity in color. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 43993–43999. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15066>

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 1. С. 28–37

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 1, pp. 28–37

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-28-37>, EDN: XHNVLZ

Научная статья

УДК 544.62:546.34

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ НА ЧИСЛА ПЕРЕНОСА КАТИОНА ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНОВЫХ РАСТВОРАХ

А. А. Саввина, Е. В. Карасева[✉], С. Э. Мочалов, В. С. Колосницын

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

Саввина Александра Алексеевна, младший научный сотрудник лаборатории электрохимии, asavvina@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0676-9860>

Карасева Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующая лабораторией электрохимии, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Мочалов Сергей Эрнстович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, mochalov.sergey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3343-5495>

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

Аннотация. Для повышения точности определения предложено проводить измерения чисел переноса катиона лития при различных значениях поляризующего напряжения и экстраполировать рассчитанные величины чисел переноса на нулевое значение поляризующего напряжения.

Уставлено, что числа переноса катиона лития с ростом концентрации растворов LiClO_4 в сульфолане линейно увеличиваются. Предполагается, что увеличение чисел переноса катиона лития обусловлено изменением формы существования перхлората лития в сульфолановом растворе и механизма ионного переноса. Показано, что максимальная катионная проводимость достигается при концентрации сульфоланового раствора перхлората лития около 2М.

Ключевые слова: числа переноса катиона лития, перхлорат лития, сульфолан, электролиты, электропроводность, литиевые аккумуляторы

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии». Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИХ УФИЦ РАН.

Для цитирования: Саввина А. А., Карасева Е. В., Мочалов С. Э., Колосницын В. С. Влияние концентрации перхлората лития на числа переноса катиона лития в сульфолановых растворах // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 1. С. 28–37. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-28-37>, EDN: XHNVLZ

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

Article

Effect of lithium perchlorate concentration on lithium cation transference number in sulpholane solutions

A. A. Savvina, E. V. Karaseva[✉], S. E. Mochalov, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS
69 Prospekt Oktyabrya, Ufa city 450054, Russia*

Alexandra A. Savvina, asavvina@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0676-9860>

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

Sergey E. Mochalov, mochalov.sergey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3343-5495>

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

Abstract. To increase the accuracy of determining the lithium cation transference numbers we proposed to measure them at different values of the polarizing voltage and extrapolate the calculated values to the zero value of the polarizing voltage.

It was established that the lithium cation transference numbers increased linearly with the increasing concentration of LiClO_4 solutions in sulfolane. It is assumed that the increase in the lithium cation transference numbers takes place due to the change in lithium perchlorate state in sulfolane solution and the mechanism of ion transfer. It was shown that the maximum cation conductivity was achieved at the concentration of lithium perchlorate sulfolane solution of about 2M.

Keywords: lithium cation transference numbers, lithium perchlorate, sulfolane, electrolytes, specific ion conductivity, specific cation conductivity, lithium batteries

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state task on topic No.122031400252-2 “Electrode materials and electrolyte systems for advanced energy storage devices”. The work was performed on the equipment of the Center for Collective Use “Chemistry” of the Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre of the RAS and the Republican Center for Collective Use “Agidel” of the Ufa Federal Research Centre of the RAS.

For citation: Savvina A. A., Karaseva E. V., Mochalov S. E., Kolosnitsyn V. S. Effect of lithium perchlorate concentration on lithium cation transference number in sulpholane solutions. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 1, pp. 28–37 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-28-37>, EDN: XHNVLZ

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

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические свойства электролитных систем (электропроводность, числа переноса и транспортные числа ионов, окислительная и восстановительная устойчивость (диапазон (окно) электрохимической устойчивости)) оказывают существенное влияние на характеристики электрохимических накопителей электрической энергии.

Ионная электропроводность электролитных систем и числа переноса катиона лития определяют эффективность преобразования энергии электрохимической системы в химических источниках тока (ХИТ). Высокие электропроводность и числа переноса катиона лития позволяют снизить потери энергии на внутреннем сопротивлении источников тока и перенапряжениях электродных процессов. Катионная электропроводность, которая представляет собой произведение электропроводности на число переноса катиона лития, позволяет сравнивать электролитные системы по эффективности использования удельной энергии электрохимической системы в ХИТ.

При разработке электролитных систем для перспективных источников тока наи-

большее внимание уделяется исследованиям ионной проводимости электролитных растворов в зависимости от концентрации электролитных солей и температуры. Влиянию концентрации электролитных систем на числа ионного переноса и транспортные числа уделяется значительно меньше внимания.

Под числом переноса обычно подразумевают долю электричества, переносимого конкретным видом ионов, а под транспортным числом – относительную подвижность ионов во всех формах существования в растворах. Поскольку подвижность и формы существования ионов в электролитных растворах определяются их концентрацией, то и числа переноса, и транспортные числа ионов зависят от концентрации. Поэтому при разработке электролитных систем для ХИТ при выборе оптимальной концентрации солей необходимо учитывать не только и не столько удельную электропроводность растворов, сколько удельную электропроводимость растворов по потенциалопределяющему иону. В случае литиевых электролитных систем необходимо учитывать проводимость по катиону лития.

Числа ионного переноса могут быть определены различными методами [1],

но наиболее используемым методом определения чисел переноса катиона лития является метод, предложенный Питером Брюсом и Колином Винцентом [2, 3]. Этот метод основан на регистрации изменения величины тока, протекающего через симметричную литий-литиевую электрохимическую ячейку при её поляризации постоянным напряжением.

При поляризации электрохимической ячейки на положительном электроде происходит окисление металлического лития, а на отрицательном – восстановление катионов лития. В результате электрохимических реакций вблизи положительного электрода концентрация катионов лития увеличивается, а отрицательного – уменьшается. Таким образом, в результате протекания электрохимических реакций между электродами возникает градиент концентрации солей, направленный перпендикулярно к их поверхности. При возникновении градиента концентрации солей возникает обратный процесс – диффузионный перенос литиевых солей, приводящий к выравниванию их концентрации в электролите, размещенном в межэлектродном пространстве ячейки. Эти два процесса (миграция ионов во внешнем электрическом поле и диффузия, возникающая из-за градиентов концентрации) являются разнонаправленными, поэтому через некоторое время возникает стационарное состояние, при котором профиль концентрации электролитной соли, возникающий в результате наложения обоих факторов, становится стабильным во времени.

В начальный момент поляризации ячейки ($t = 0$) электрический ток обеспечивается перемещением как анионов, так и катионов литиевых солей, и величина начального тока определяется электропроводностью электролитного раствора и значением напряжения, приложенного к электрохимической ячейке. Поскольку в электрохимических реакциях участвуют только катионы лития, с увеличением времени поляризации ячейки все большая доля электрического тока переносится катионами лития, и после достижения ста-

ционарного состояния электрический ток через ячейку переносится только катионами лития. Так как количество активных носителей заряда с увеличением времени поляризации уменьшается, то уменьшается и величина тока, протекающего через ячейку. При достижении стационарного состояния величина тока перестает изменяться. Если бы величина тока, протекающего через электрохимическую ячейку, была бы обусловлена только сопротивлением электролита, то число переноса катиона лития могло бы быть вычислено как отношение стационарного тока к начальному:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_S}{I_0}, \quad (1)$$

где t_{Li^+} – число переноса по катионам лития; I_S – стационарное значение тока, А; I_0 – начальное значение тока, А.

Однако величина тока, протекающего через литий-литиевую ячейку, определяется не только сопротивлением электролита, но и сопротивлением поверхностных пленок на литиевых электродах, получивших название «твердый межфазный электролит» (Solid Electrolyte Interphase – SEI) [4].

Для учета вклада сопротивлений литиевых электродов в общую электропроводность электрохимических ячеек J. Evans с соавт. предложили измерять импеданс ячеек до поляризации и после установления стационарного состояния ячеек при их поляризации [5]. Измерение импеданса ячеек позволяет определить начальное сопротивление поверхностных пленок на литиевых электродах (R_{SEI}^0) и их сопротивление в установившемся режиме (R_{SEI}^∞). Поэтому при расчете чисел переноса катионов лития можно учитывать не только сопротивление электролита, но и сопротивление поверхностных пленок на литиевом электроде:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I^\infty(V - R_{\text{SEI}}^0 I^0)}{I^{0*}(V - R_{\text{SEI}}^\infty I^\infty)}, \quad (2)$$

где V – экспериментальное значение напряжения поляризации, В; I^0 – начальное значение тока поляризации, А; I^∞ – конечное зна-

чение тока поляризации, A ; R_{SEI}^0 – сопротивление SEI, определяемое из годографа импеданса литий-литиевой ячейки перед процессом поляризации, Ом; R_{SEI}^∞ – сопротивление SEI, определяемое из годографа импеданса литий-литиевой ячейки в конце процесса поляризации, Ом.

Для получения надежных данных предложено поляризовать измерительную ячейку напряжением, не превышающем 10 мВ, поскольку предполагается, что минимальные возмущения не будут оказывать существенного влияния на состав и свойства электролитной системы. Но следует иметь в виду, что данное предположение справедливо для ячеек, в которых электроды находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга, и изменения состава электролита в приэлектродных слоях в процессе поляризации не окажут существенного влияния на состав и свойства всего электролитного раствора, находящегося в электрохимической ячейке.

Однако при определении чисел переноса в тонкослойных электрохимических ячейках, содержащих небольшое количество электролитного раствора, возможно изменение состава и транспортных свойств всего электролитного раствора, находящегося в измерительной ячейке. Поскольку числа переноса ионов зависят от формы существования солей в растворах, изменение концентрации растворов в процессе измерений будет оказывать влияние и на величины определяемых чисел переноса. Минимизация влияния нежелательных явлений может быть при измерениях чисел переноса при различных значениях поляризующего напряжения и экстраполяции рассчитанных величин на нулевое значение поляризующего напряжения.

Целью данной работы было усовершенствование метода определения чисел переноса катионов лития, предложенного К. Винсентом и П. Брюсом, для повышения его точности и исследование влияния концентрации электролитных растворов на значения чисел переноса катиона лития.

В качестве объектов исследований были выбраны растворы перхлората лития в сульфолане, поскольку сульфолан рассматривается как перспективный электролитный растворитель для энергоёмких накопителей электрической энергии [6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Определение чисел переноса катиона лития проводили в двухэлектродных дисковых ячейках, изготовленных из нержавеющей стали (рис. 1).

Литиевые электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Lithium Co., Ltd, Китай) и напесованы на полированные шайбы из нержавеющей стали AISI 430. Площадь электродов составляла 5 см². Между электродами помещали два слоя микропористого сепарационного материала Celgard® 3501 (Geldard, Китай) (толщина одного слоя 25 мкм, пористость 55%). Объем электролита во всех ячейках был одинаков и составлял 12 мкл/см². Электролитный раствор на поверхность литиевых электродов и сепараторов наносили с помощью микрошприца объемом 100 мкл марки М-100 (Germeon, Россия), точность дозирования 1 мкл). Для обеспечения воспроизводимых условий электрохимических экспериментов литиевые электроды поджимались друг к другу с помощью тарированных пружин. Давление прижима литиевых электродов было равным 1 кг/см².

Потенциостатическую поляризацию и съёмку импедансных спектров осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х (Electrochemical Instruments, Россия). Спектры электрохимического импеданса снимали в диапазоне частот от 0.5 МГц до 100 МГц с амплитудой возмущений 5 мВ.

За сопротивление электролита принимали значение, отсекаемое на оси абсцисс высокочастотной частью дуги полуокружности годографа импеданса, а за сопротивление границы раздела твердого межфазного электролита (SEI) и литиевого электрода – длину

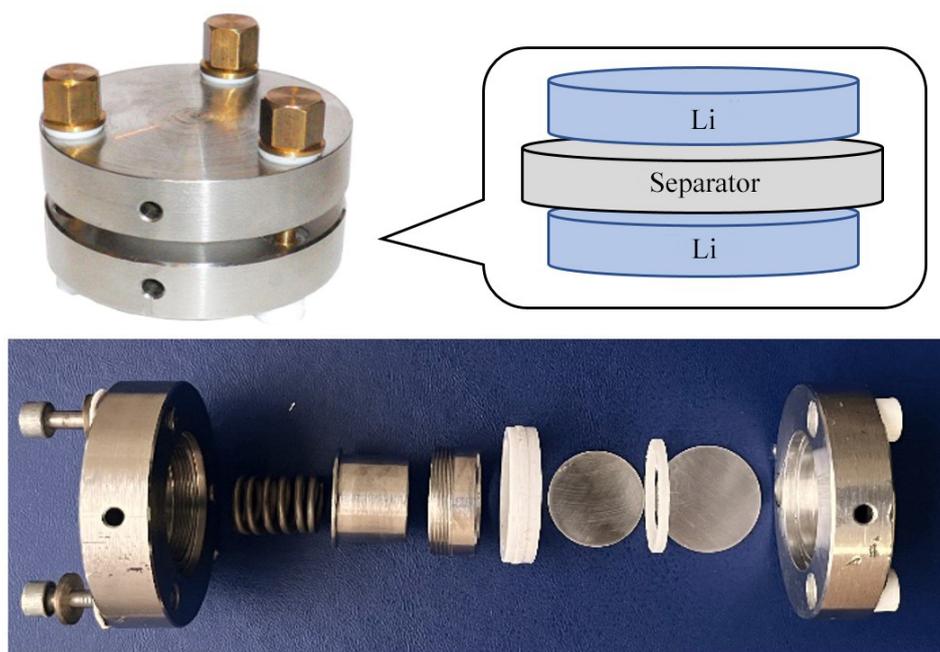


Рис. 1. Фотографии и схема электрохимической ячейки для определения чисел переноса катиона лития: Li | сепаратор, электролит, сепаратор | Li (цвет онлайн)

Fig. 1. The photos and the scheme of an electrochemical cell for determining the lithium cation transference numbers: Li | separator, electrolyte, separator | Li (color online)

хорды полуокружности на годографе импеданса литий-литиевой ячейки.

Числа переноса катиона лития определяли модифицированным методом Винченца – Брюсса аналогично описанному в работе [7]. Процесс определения чисел переноса сочетал измерения спектров электрохимического импеданса и регистрацию тока до достижения постоянных значений с противоположными знаками поляризующего напряжения. Основной причиной применения такой процедуры являлась возможная асимметрия измерительных ячеек из-за различий в свойствах литиевых электродов. Смена знака поляризующего напряжения позволяла повысить воспроизводимость получаемых значений чисел переноса. Числа переноса рассчитывали как средние значения, полученные при двух противоположных поляризациях.

Алгоритм процедуры измерения чисел переноса представлен в виде блок-схемы на рис. 2. Для выравнивания значений потенциалов литиевых электродов перед нача-

лом процедуры измерения ячейки замыкали накоротко. После выравнивания потенциалов литиевых электродов производили первое измерение спектра электрохимического импеданса. Из годографов полученных импедансов рассчитывали начальные сопротивления электролита (R_{El}) и поверхностной пленки на литиевом электроде (границы раздела твердого межфазного электролита с литиевым электродом (R_{SEI})). Затем выполняли повторное короткое замыкание ячейки для её уравнивания. Далее проводили первое хроноамперометрическое измерение – к ячейке прикладывали внешний потенциал и регистрировали изменение величины тока до достижения постоянного значения. После окончания поляризации вновь производили измерение импеданса. После измерения импеданса ячейку вновь накоротко замыкали. Затем производили такую же процедуру измерения чисел переноса, но с противоположной полярностью поляризующего потенциала. Для изучения влияния величины поляризующего потенциала

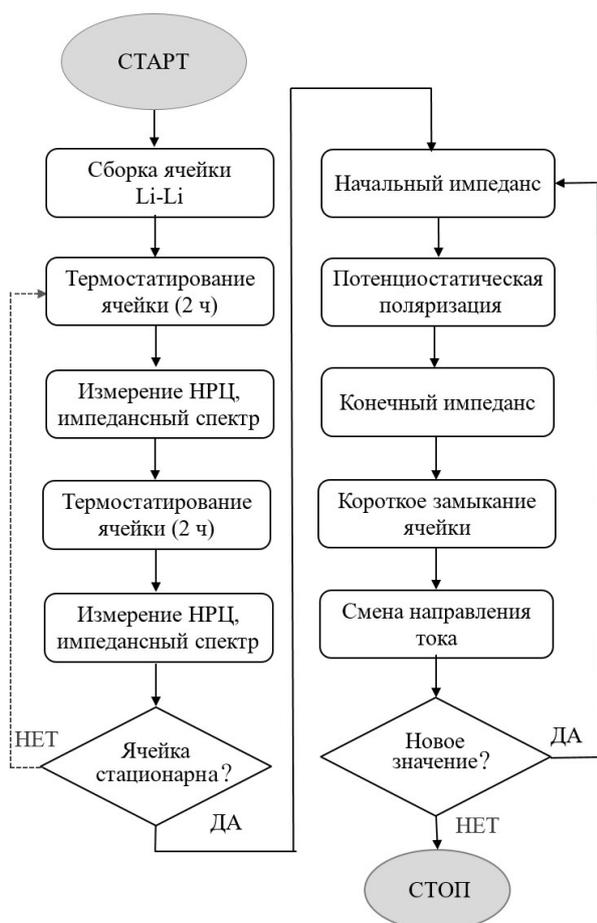


Рис. 2. Алгоритм процесса определения чисел переноса катиона лития

Fig. 2. Algorithm for determining the the lithium cation transference numbers

на значения чисел переноса процедуру их измерения проводили при разных значениях поляризующего потенциала. Диапазон напряжений составлял от 10 до 50 мВ. Значения чисел переноса катиона лития находили экстраполяцией на нулевое значение зависимости чисел переноса, полученных при различных значениях, от величины напряжения потенциостатической поляризации.

Начальное значение поляризующего тока определяли по формуле

$$I^0 = \frac{V}{R_{\text{общ}}}, \quad (3)$$

где I^0 – начальное значение тока поляризации, А; V – экспериментальное значение напряжения поляризации, В; $R_{\text{общ}}$ – общее сопротивление литий-литиевой ячейки, Ом.

Числа переноса рассчитывали по формуле (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Металлический литиевый электрод обладает высокой химической активностью и при контакте с электролитным раствором на его поверхности образуется слой твердого межфазного электролита (SEI). Скорость формирования SEI определяется составом электролитного раствора и свойствами его компонентов. Обычно время формирования слоя межфазного твердого электролита со стабильными свойствами составляет 10–20 часов. Также после сборки ячейки возможно и изменение сопротивления межэлектродного слоя электролита.

Поскольку на значения рассчитываемых чисел переноса катионов лития существенное влияние оказывает сопротивление литий-литиевых ячеек, для получения корректных результатов измерения необходимо проводить после стабилизации свойств литий-литиевых ячеек.

Как следует из полученных результатов, стабилизация свойств литий-литиевых ячеек происходит примерно через 15–20 часов после их сборки (рис. 3). Причем в процессе стабилизации характеристик ячейки происходит изменение как величины сопротивления электролита, так и сопротивления межфазной границы металлический литий – электролит.

В тонкослойных электрохимических литий-литиевых ячейках с электролитами на основе растворов перхлората лития в сульфолане при потенциостатической поляризации стабилизация значений тока происходит через 200–300 с (рис. 4, а). Сопротивление литий-литиевых ячеек в процессе поляризации практически не изменяется (рис. 4, б).

Исследования показали, что величина напряжения на ячейке, хотя и незначительно, но оказывает влияние на конечный результат определения чисел переноса катиона лития. В качестве примера на рис. 5

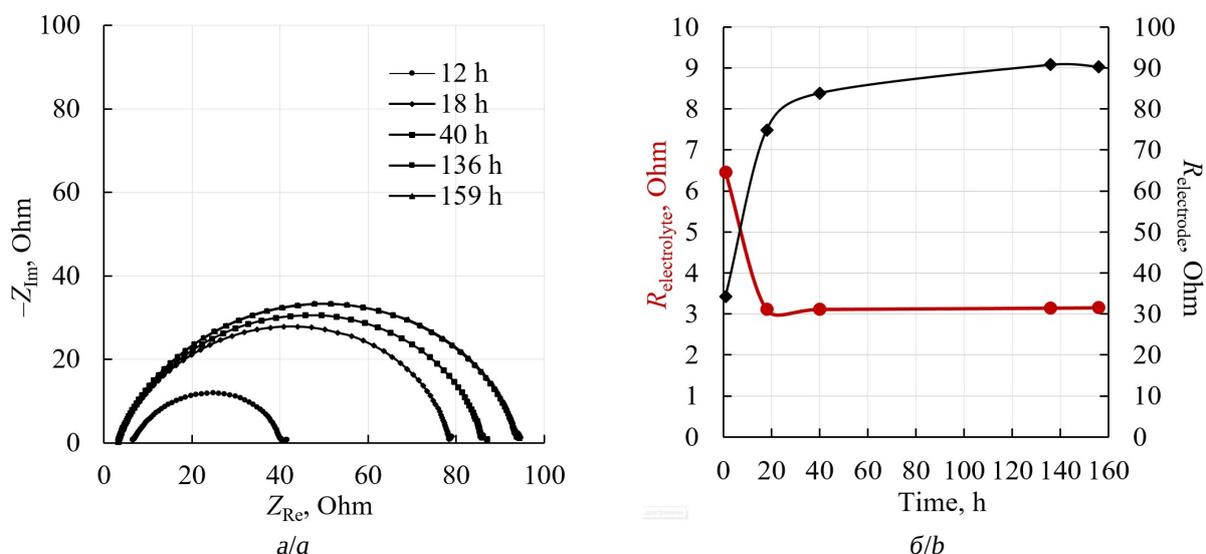


Рис. 3. Эволюция годографов спектров электрохимического импеданса (а), изменения сопротивлений электролитного раствора и литиевого электрода (б) в процессе термостатирования симметричной литий-литиевой ячейки при 30°C. Электролит – 1.5М раствор LiClO_4 в сульфолане. Время термостатирования ячейки указано в легенде рисунка (а)

Fig. 3. The evolution of hodographs of electrochemical impedance spectra (a), changes in the resistance of the electrolyte solution and the lithium electrode (b) during thermostating of a symmetrical lithium-lithium cell at 30°C. 1.5M solution of LiClO_4 in sulfolane is used as electrolyte. The cell thermostating time is indicated in the Figure legend (a)

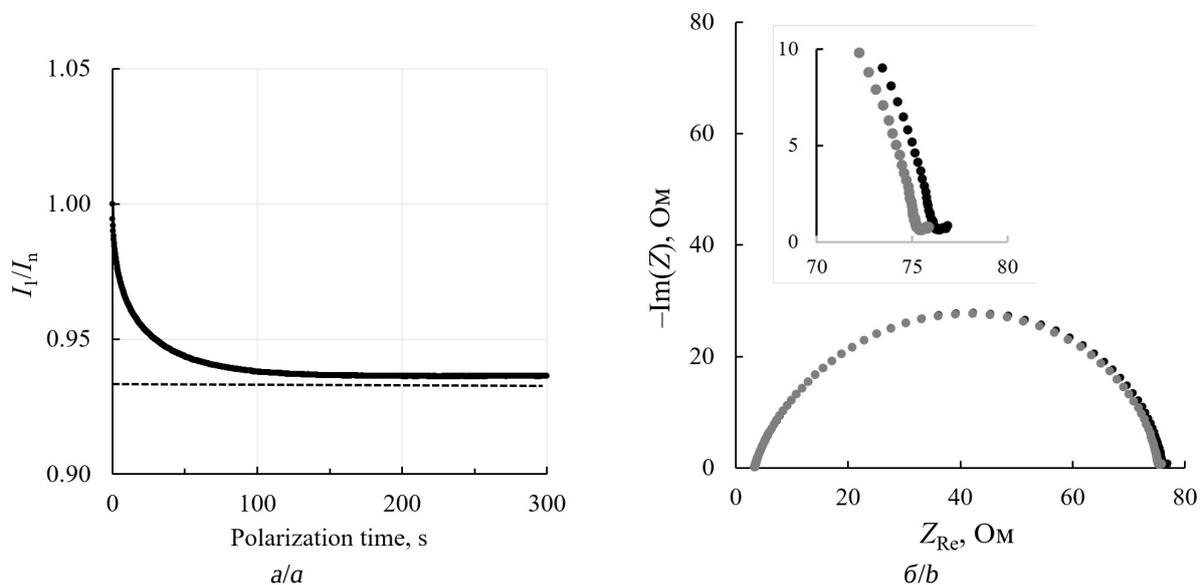


Рис. 4. Кривая спада тока (а) и годографы спектров электрохимического импеданса до (●) и после (●) потенциостатической поляризации литий-литиевой ячейки (б). Электролит – 1.5М раствор LiClO_4 в сульфолане

Fig. 4. The current decay curve (a) and hodographs of electrochemical impedance spectra before (●) and after (●) potentiostatic polarization of a lithium-lithium cell (b). 1.5M solution of LiClO_4 in sulfolane is used as electrolyte

представлены зависимости чисел переноса катиона лития от величины поляризующего напряжения для сульфолановых растворов

LiClO_4 с низкой (0.1M) и высокой (1.25M) концентрациями. Вне зависимости от концентрации сульфолановых растворов эти за-

висимости линейны, но с небольшим углом наклона. Это свидетельствует о различии свойств электролитной системы после установления стационарного состояния литий-литиевых ячеек в процессе их поляризации. Истинное значение числа переноса катиона лития определяли методом экстраполяции зависимости чисел переноса катиона лития на нулевое напряжение.

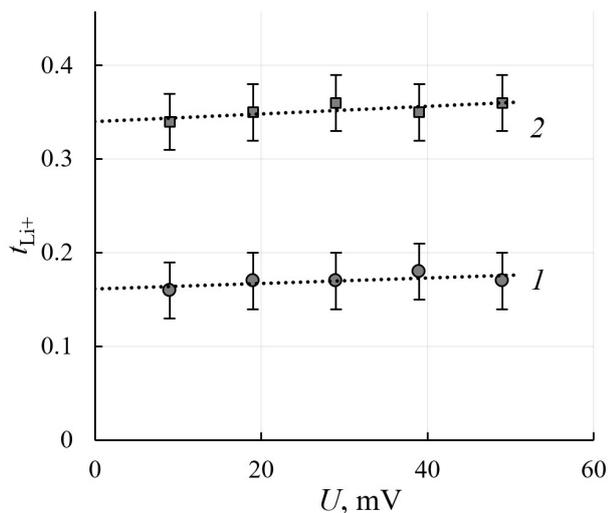


Рис. 5. Зависимости чисел переноса катиона лития t_{Li^+} от величины напряжения U потенциостатической поляризации ($t = 30^\circ C$): 1 – 0.1M раствор $LiClO_4$ в сульфолане 2 – 1.25M раствор $LiClO_4$ в сульфолане

Fig. 5. Dependence of lithium cation transference numbers t_{Li^+} on the voltage U of potentiostatic polarization ($t = 30^\circ C$): 1 – 0.1M solution of $LiClO_4$ in sulfolane, 2 – 1.25M solution of $LiClO_4$ in sulfolane

Числа переноса катиона лития с увеличением концентрации сульфоланового раствора перхлората лития линейно увеличиваются (рис. 6). Увеличение чисел переноса катиона лития с ростом концентрации растворов может быть следствием, с одной стороны, изменения механизма переноса катиона лития, а с другой стороны – изменения форм существования литиевых солей в растворах по мере увеличения их концентрации. В предельно разбавленных растворах перхлорат лития практически полностью диссоциирует, катион лития существует в виде сольватированной частицы и переносится вместе с сольватной оболочкой. По мере увеличения концентрации возрастает доля молекулярных форм перхлората лития

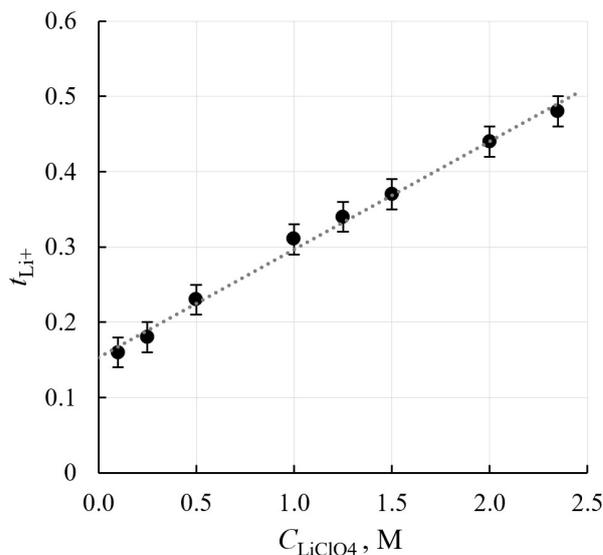


Рис. 6. Зависимость чисел переноса катиона лития от концентрации $LiClO_4$ в сульфолане ($t = 30^\circ C$)

Fig. 6. Dependence of lithium cation transference numbers on the concentration of $LiClO_4$ in sulfolane ($t = 30^\circ C$)

в растворах (сольвато-разделенных и контактных ионных пар) и более сложных заряженных частиц (ионных тройников различного состава). Изменение форм существования перхлората лития в сульфолановых растворах приводит к изменениям относительной подвижности заряженных частиц и механизмов ионного переноса. Определенные нами числа переноса катиона лития в сульфолановых растворах перхлората лития и характер их изменения с увеличением концентрации растворов хорошо согласуются с результатами других исследователей. Исследования свойств сольватных комплексов $[Li(SL)_2] \cdot N(SO_2CF_3)_2$ и $[Li(SL)_3] \cdot N(SO_2CF_3)_2$ [8], а также $LiN(SO_2F)_2 \cdot 3SL$ и $LiN(SO_2F)_2 \cdot 4SL$ [9] показали, что с ростом концентрации литиевой соли в электролитных растворах число переноса катиона лития увеличивается.

Сульфолановые растворы литиевых солей обладают умеренной электропроводностью [10]. Обычно максимальная электропроводность растворов литиевых солей в сульфолане и большинстве других апротонных диполярных растворителей достигается при концентрации растворов 0.8–1.1 М. Поэтому при разработке электролит-

ных систем для химических источников тока стремятся использовать растворы с концентрацией, соответствующей их максимальной удельной электропроводности. Однако, поскольку разрядное напряжение источников тока определяется разницей напряжения разомкнутой цепи и суммы сопротивлений катионного переноса и перенапряжений электродных процессов, которые также определяются катионной проводимостью, оптимальная концентрация литиевой соли должна определяться максимальной катионной проводимостью электролитной системы. В случае сульфоланового раствора перхлората лития оптимальная концентрация перхлората лития составляет 2М (рис. 7). Следует отметить, что высококонцентрированные растворы литиевых солей вызывают большой интерес как безопасные электролитные системы для энергоёмких литий-ионных аккумуляторов [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что величина поляризующего напряжения при потенциостатической поляризации литий-литиевых ячеек оказывает влияние на значения чисел переноса, определяемых методом потенциостатической поляризации с импедансным контролем изменений сопротивлений электродов [2, 3, 5]. Для повышения точности определения чисел катионного переноса целесообразно проводить измерения

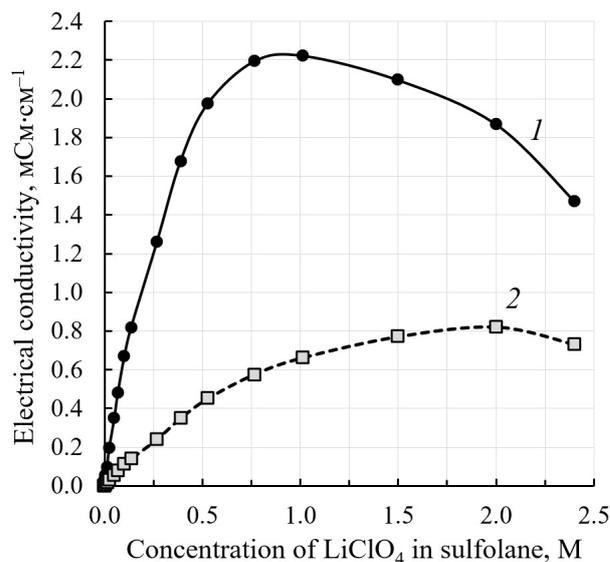


Рис. 7. Изотермы удельной (1) и катионной (2) электропроводности сульфолановых растворов LiClO₄ ($t = 30^\circ\text{C}$)

Fig. 7. The isotherms of specific (1) and cation (2) conductivity of sulfolane solutions of LiClO₄ ($t = 30^\circ\text{C}$)

при нескольких значениях поляризующего напряжения.

Установлено, что с ростом концентрации сульфоланового раствора перхлората лития числа переноса катиона лития линейно увеличиваются. Предположено, что увеличение чисел переноса катиона лития обусловлено изменением формы существования перхлората лития в сульфолановом растворе и механизма ионного переноса. Максимальная катионная проводимость достигается при концентрации сульфоланового раствора перхлората лития около 2М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zugmann S., Gores H. J. Transference Numbers of Ions in Electrolytes // Encyclopedia of Applied Electrochemistry / eds. G. Kreysa, Ki. Ota, R. F. Savinell. New York, NY : Springer, 2014. P. 2086–2091. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_501
2. Bruce P. G., Vincent C. A. Steady state current flow in solid binary electrolyte cells // J. Electroanal. Chem. 1987. Vol. 225, iss. 1–2. P. 1–17. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80001-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80001-3)
3. Bruce P. G., Evans J., Vincent C. A. Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes // Solid State Ionics. 1988.

- Vol. 28–30, part 2. P. 918–922. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90304-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90304-9)
4. Peled E., Menkin S. Review – SEI: Past, present and future // J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164, № 7. P. A1703–A1719. <https://doi.org/10.1149/2.1441707jes>
5. Evans J., Vincent C. A., Bruce P. G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes // Polymer. 1987. Vol. 28, iss. 13. P. 2324–2328. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6)
6. Jia H., Xu Y., Zou L., Gao P., Zhang X., Taing B., Matthews B. E., Engelhard M. H., Bur-

ton S. D., Han K. S., Zhong L., Wang C., Xu W. Sulfone-based electrolytes for high energy density lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2022. Vol. 527. Article number 231171. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231171>

7. Pozyczka K., Marzantowicz M., Dygas J. R., Krok F. Ionic conductivity and lithium transference number of poly (ethylene oxide): LiTFSI system // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 227. P. 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.172>

8. Shigenobu K., Dokko K., Watanabe M., Ueno K. Solvent effects on Li ion transference number and dynamic ion correlations in glyme- and sulfolane-based molten Li salt solvates // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022. Vol. 22. P. 15214–15221. <https://doi.org/10.1039/d0cp02181d>

9. Ugata Y., Chen Y., Sasagawa S., Ueno K., Watanabe M., Mita H., Shimura J., Nagamine M.,

Dokko K. Eutectic electrolytes composed of LiN(SO₂F)₂ and sulfones for Li-ion batteries // *J. Phys. Chem. C*. 2022. Vol. 126. P. 10024–10034. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02922>

10. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts // *Russ. J. Electrochem.* 2008. Vol. 44. № 5. P. 575–578. <https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>

11. Ren X., Chen S., Lee H., Mei D., Engelhard M. H., Burton S. D., Zhao W., Zheng J., Li Q., Ding M. S., Schroeder M., Alvarado J., Xu K., Meng Y. S., Liu J., Zhang J. G., Xu W. Localized high-concentration sulfone electrolytes for high-efficiency lithium-metal batteries // *Chem*. 2018. Vol. 4. P. 1877–1892. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.05.002>

REFERENCES

1. Zugmann S., Gores H. J. Transference Numbers of Ions in Electrolytes. In: Kreysa G., Ota Ki., Savinell R. F., eds. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. New York, NY, Springer, 2014, pp. 2086–2091. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_501

2. Bruce P. G., Vincent C. A. Steady state current flow in solid binary electrolyte cells. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 225, iss. 1–2, pp. 1–17. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80001-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80001-3)

3. Bruce P. G., Evans J., Vincent C. A. Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, part 2, pp. 918–922. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90304-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90304-9)

4. Peled E., Menkin S. Review – SEI: Past, present and future. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 7, pp. A1703–A1719. <https://doi.org/10.1149/2.1441707jes>

5. Evans J., Vincent C. A., Bruce P. G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer*, 1987, vol. 28, iss. 13, pp. 2324–2328. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6)

6. Jia H., Xu Y., Zou L., Gao P., Zhang X., Taing B., Matthews B. E., Engelhard M. H., Burton S. D., Han K. S., Zhong L., Wang C., Xu W. Sulfone-based electrolytes for high energy density lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2022, vol. 527, article no. 231171. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231171>

7. Pozyczka K., Marzantowicz M., Dygas J. R., Krok F. Ionic conductivity and lithium transference number of poly (ethylene oxide): LiTFSI system. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 227, pp. 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.172>

8. Shigenobu K., Dokko K., Watanabe M., Ueno K. Solvent effects on Li ion transference number and dynamic ion correlations in glyme- and sulfolane-based molten Li salt solvates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, vol. 22, pp. 15214–15221. <https://doi.org/10.1039/d0cp02181d>

9. Ugata Y., Chen Y., Sasagawa S., Ueno K., Watanabe M., Mita H., Shimura J., Nagamine M., Dokko K. Eutectic electrolytes composed of LiN(SO₂F)₂ and sulfones for Li-ion batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2022, vol. 126, pp. 10024–10034. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02922>

10. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts. *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, no. 5, pp. 575–578. <https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>

11. Ren X., Chen S., Lee H., Mei D., Engelhard M. H., Burton S. D., Zhao W., Zheng J., Li Q., Ding M. S., Schroeder M., Alvarado J., Xu K., Meng Y. S., Liu J., Zhang J. G., Xu W. Localized high-concentration sulfone electrolytes for high-efficiency lithium-metal batteries. *Chem*, 2018, vol. 4, pp. 1877–1892. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.05.002>

Поступила в редакцию 06.12.2023; одобрена после рецензирования 20.12.2023; принята к публикации 12.03.2024
The article was submitted 06.12.2023; approved after reviewing 20.12.2023; accepted for publication 12.03.2024

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 1. С. 38–49

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 1, pp. 38–49

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-38-49>, EDN: IAJGYL

Научная статья

УДК 541.136

КИСЛОРОДНЫЙ БИОКАТОД НА ОСНОВЕ *LACCASE PLEUROTUS OSTREATUS НК-35* ДЛЯ БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

М. О. Мещерякова¹, М. В. Филиппова¹, Г. Л. Бурьгин², И. А. Казаринов¹✉

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

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов
ФИЦ «Саратовский научный центр РАН»
Россия, 410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, д. 13

Мещерякова Мария Олеговна, ассистент кафедры физической химии Института химии, mno24@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0899-8517>

Филиппова Маргарита Викторовна, студентка Института химии, rita.zag25@mail.ru

Бурьгин Геннадий Леонидович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории иммунохимии, buryingl@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8031-9641>

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

Аннотация. Сокращение зависимости от ископаемого топлива и снижение загрязнений – это основные тенденции, заставляющие человечество искать новые источники энергии. Обработка сточных вод с помощью микробных топливных элементов – область, в которой две эти цели могут быть совмещены. Микробные топливные элементы, в которых микроорганизмы являются катализаторами процесса окисления органических веществ, представляют собой новую и перспективную альтернативу для производства электроэнергии. Важной проблемой таких систем является создание эффективного катода. Естественно, в указанных приложениях перспективным катодом является кислородный (воздушный) электрод.

В данной работе представлены исследования кислородного биокатода на основе фермента *laccase Pleurotus ostreatus НК-35* в зависимости от способа его иммобилизации на поверхности углеродистого электрода и природы электролита. Экспериментально установлено, что эффективным методом иммобилизации лакказы на поверхности углеродистого электрода является введение её с помощью золь-гель матрицы. Показано, что более эффективная работа биокатода на основе лакказы наблюдается в фосфатно-цитратном (рН 4.0) буферном растворе, т. е. в кислой среде.

Ключевые слова: микробные топливные элементы, биокатод, биоэлектрокатализатор, лакказы, иммобилизация ферментов

Для цитирования: Мещерякова М. О., Филиппова М. В., Бурьгин Г. Л., Казаринов И. А. Кислородный биокатод на основе *laccase Pleurotus ostreatus НК-35* для биотопливного элемента // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 1. С. 38–49. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-38-49>, EDN: IAJGYL

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

Article

Oxygen biocathode based on *laccase Pleurotus ostreatus НК-35* for biofuel cell

М. О. Meshcheryakova¹, М. В. Filippova¹, Г. Л. Burygin², I. A. Kazarinov¹✉

¹Saratov State University
83 Astrakhanskaya St., 410012 Saratov, Russia

²*Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms RAS*
13 Entuziastov prosp., 410049 Saratov, Russia

Mariya O. Meshcheryakova, mmo24@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0899-8517>

Margarita V. Filippova, rita.zag25@mail.ru

Gennadiy L. Burygin, buryingl@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8031-9641>

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

Abstract. The main reasons that make mankind look for new sources of energy are decreasing dependence on fossil fuels and reducing pollution. Wastewater treatment with the help of microbial fuel cells is an area where these two goals can be combined. Microbial fuel cells, in which microorganisms catalyze the oxidation of organic substances, represent a new and promising alternative for electricity generation. The creation of an efficient cathode in such systems is the important problem. It is evident that in these applications an oxygen (air) electrode is a promising cathode. In this study, the oxygen biocathode based on the *laccase* enzyme *Pleurotus ostreatus* НК-35 was developed and its electrochemical properties were studied depending on the immobilization method of the enzyme on the surface of a carbon-graphite electrode and the type of the electrolyte.

It was experimentally established that *laccase* injection using a sol-gel matrix was the effective method for immobilizing *laccase* on the surface of a carbon-graphite electrode. It was shown that the more efficient operation of the *laccase*-based biocathode was observed in a phosphate-citrate (pH 4.0) buffer solution, i.e., in an acidic environment.

Keywords: microbial fuel cells, biocathode, bioelectrocatalyst, *laccase*, enzyme immobilization

For citation: Meshcheryakova M. O., Filippova M. V., Burygin G. L., Kazarinov I. A. Oxygen biocathode based on *laccase* *Pleurotus ostreatus* НК-35 for biofuel cell. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 1, pp. 38–49 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-38-49>, EDN: IAJGYL

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

ВВЕДЕНИЕ

Сокращение зависимости от ископаемого топлива и снижение загрязнений – это основные тенденции, заставляющие человечество искать новые источники энергии. Обработка сточных вод – область, в которой две эти цели могут быть совмещены.

Промышленные сточные воды, например, от отраслей пищевой промышленности и пивоваренных заводов, сахарных производств, сельскохозяйственные сточные воды от животноводческих ферм, сточные воды целлюлозно-бумажных отраслей производства являются идеальным сырьём для биообработки, поскольку они содержат высокие уровни легко деградируемого органического материала, что приводит к экономической выгоде даже когда требуется подогревание жидкости.

Кроме того, они уже имеют высокое содержание воды, что исключает необходимость её добавления. Такие сточные воды – потенциальные объекты переработки, из ко-

торых можно получать биоэнергию и биохимикаты. Восстановление энергии и ценных продуктов могло бы частично компенсировать стоимость обработки сточных вод и несколько уменьшить нашу зависимость от ископаемого топлива.

Есть несколько биологических стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод [1, 2]:

- 1) очистка сточных вод с помощью микробных топливных элементов;
- 2) метаногенное анаэробное ферментативное расщепление органических веществ в сточных водах;
- 3) ферментативное производство водорода из сточных вод;
- 4) биологическое химическое производство.

Три из этих стратегий приводят к выработке биоэнергии (электричество, метан, водород), а четвёртая – к ферментативному получению биохимикатов. Однако для внедрения каждой из этих технологий существуют научно-технические проблемы, важнейшей

из которых является подбор соответствующих микробиологических систем.

Микробные топливные элементы (МТЭ), в которых микроорганизмы вырабатывают электроэнергию, окисляя органические вещества, представляют собой новую и многообещающую альтернативу для получения энергии. Несмотря на массу достоинств МТЭ, по-прежнему, большой проблемой является создание эффективных катодов [3]. Сегодня перспективными направлениями являются использование химического или ферментного кислородного (воздушного) электрода.

Кислород является наиболее подходящим электронным акцептором для данных систем, благодаря его высокому редокс-потенциалу, низкой стоимости, доступности, устойчивости и отсутствию химических отходов (вода является единственным конечным продуктом). Однако низкая скорость восстановления кислорода на поверхности графитовых электродов является одним из лимитирующих факторов для оптимальной работы кислородного электрода. Платина является наиболее часто используемым катодным катализатором реакции восстановления кислорода; однако высокая стоимость не позволяет использовать ее в коммерческих приложениях МТЭ.

В связи с этим проводятся разработки катализаторов для катодов с малым содержанием платины, либо совсем исключаящее ее наличие [4]. Например, диоксид марганца является эффективным перспективным катализатором кислородного (воздушного) катода из-за его низкой стоимости, нетоксичности и экологичности, высокой химической стабильности и каталитической активности. Учитывая успешную замену Pt на MnO_2 во многих электрохимических приложениях, диоксид марганца может действовать как альтернативный катализатор Pt для окислительно-восстановительных реакций в МТЭ с воздушным катодом [5].

Еще одним эффективным решением проблемы является применение биокатодов. В этих случаях использование ферментов и

микроорганизмов как катализаторов процесса восстановления кислорода является перспективным и позволяет создать полностью биотопливный элемент для генерации электрической энергии.

Одним из представителей активных биоэлектрокатализаторов восстановления кислорода является лакказа. Лакказа является ферментом, который принадлежит к классу оксидоредуктаз и способствует окислению различных соединений, включая фенолы, полифенолы, аминовые соединения и другие ароматические соединения, путем переноса электронов на молекулярный кислород, с сопутствующим восстановлением молекулярного кислорода до воды без образования в качестве промежуточного продукта H_2O_2 или каких-либо других кислородных интермедиатов [6]. Лакказы широко распространены в природе – они были обнаружены в грибах, насекомых, бактериях и археях.

В биотопливных элементах лакказа может быть использована в виде наночастиц на поверхности катода, встроенной в мембрану, или использована как молекулярно иммобилизованный биоэлектрокатализатор.

Целью данной работы является разработка кислородного биокатода на основе фермента лакказы и изучение его электрохимических свойств в зависимости от способа иммобилизации фермента на поверхности углеродного электрода и природы электролита.

1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Получение и характеристика лакказы

Мицелий гриба *Pleurotus ostreatus* НК-35 был предоставлен сотрудниками ИБФРН РАН. Гриб был предварительно очищен дистиллированной водой и переведен в мелкодисперсную систему. Биомасса отмывалась центрифугированием (10000 об./мин, 20 мин) с последующей лиофилизацией.

Впервые выделенный фермент *laccase* *Pleurotus ostreatus* НК-35 имеет молекуляр-

ную массу 64000 г/моль и аморфную структуру, что подтверждено рентгенофазовым анализом с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т («ИЦ Буревестник», Санкт-Петербург, Россия) (рис. 1).

Активность фермента определялась фотоэлектроколориметрически по следующей методике. Аликвотная порция рабочего раствора, содержащего 1 мл раствора лакказы и 1 мл 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновая кислота) (АБТС), переносили в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряли оптическую плотность во времени относительно дистиллированной воды, регистрируя изменения оптической плотности при длине волны 436 нм на фотоэлектроколориметре КФК-2МП че-

рез каждые 20 с, считая за нулевой отсчет момент внесения АБТС к раствору фермента. В дальнейшем кинетические кривые обрабатывали для получения зависимости скорости химической реакции от различных параметров. На рис. 2 приведена зависимость оптической плотности раствора фермента от времени.

Активность фермента рассчитывалась по формуле:

$$A = \frac{\Delta OD}{V \cdot C \cdot E \cdot l \cdot t}, \quad (1)$$

где A – активность лакказы, ммоль/мг·мин; OD – разность оптических плотностей ($OD_{нач} - OD_{контр}$), нм; V – объем анализируемой пробы, мл; C – концентрация ана-

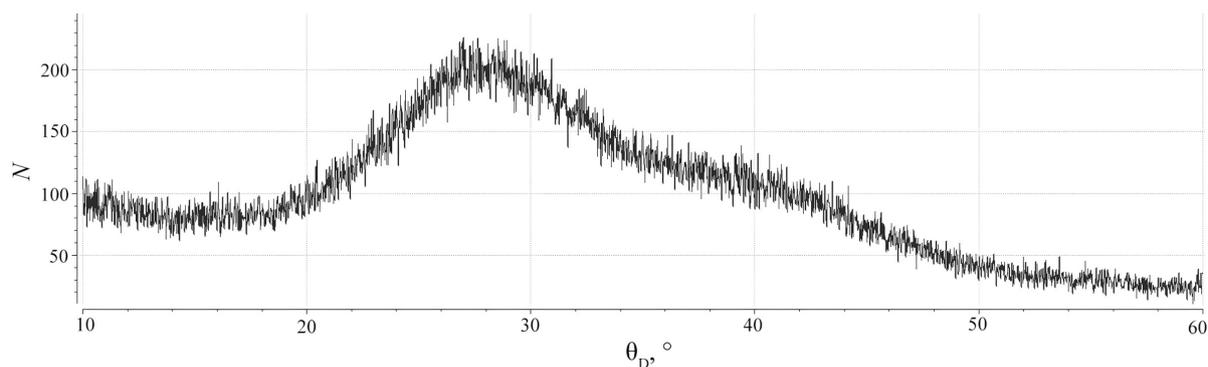


Рис. 1. Дифрактограмма суспензии лакказы с шагом сканирования 0.1°

Fig. 1. The X-ray diffraction pattern of the *laccase* suspension with a scanning step of 0.1°

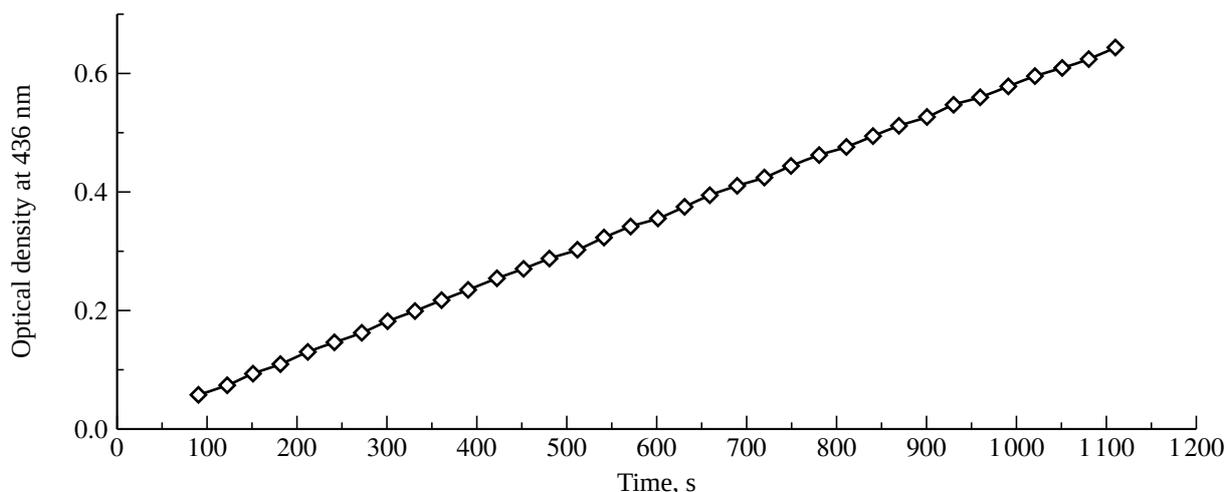


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора фермента от времени

Fig. 2. The dependence of the optical density of the enzyme solution on the time

лизируемого белка, мг/мл; E – коэффициент пересчета для АВТС при 436 нм, $E = 29300 \text{ (моль}\cdot\text{см)}^{-1}$; l – длина кюветы, см; t – время, мин.

При измерении оптической плотности раствора фермента в растворе АВТС цвет жидкости менялся от прозрачного к изумрудному, что свидетельствует о том, что в исследуемом растворе содержится фермент лакказы. Активность фермента составила $A = 10.6 \text{ ммоль/мг}\cdot\text{мин}$.

Лакказы принадлежат к семейству медь-содержащих оксидаз, и их особенностью является наличие четырех ионов меди на каждую молекулу, что придает им особый интерес в качестве модельных белков для исследований. Активный центр лакказ состоит из четырех ионов меди, которые формируют два основных центра: моноядерный Т1 центр и трехядерный Т2/Т3 кластер.

На рис. 3 представлены 3D модели фермента лакказы с тремя активными центрами,

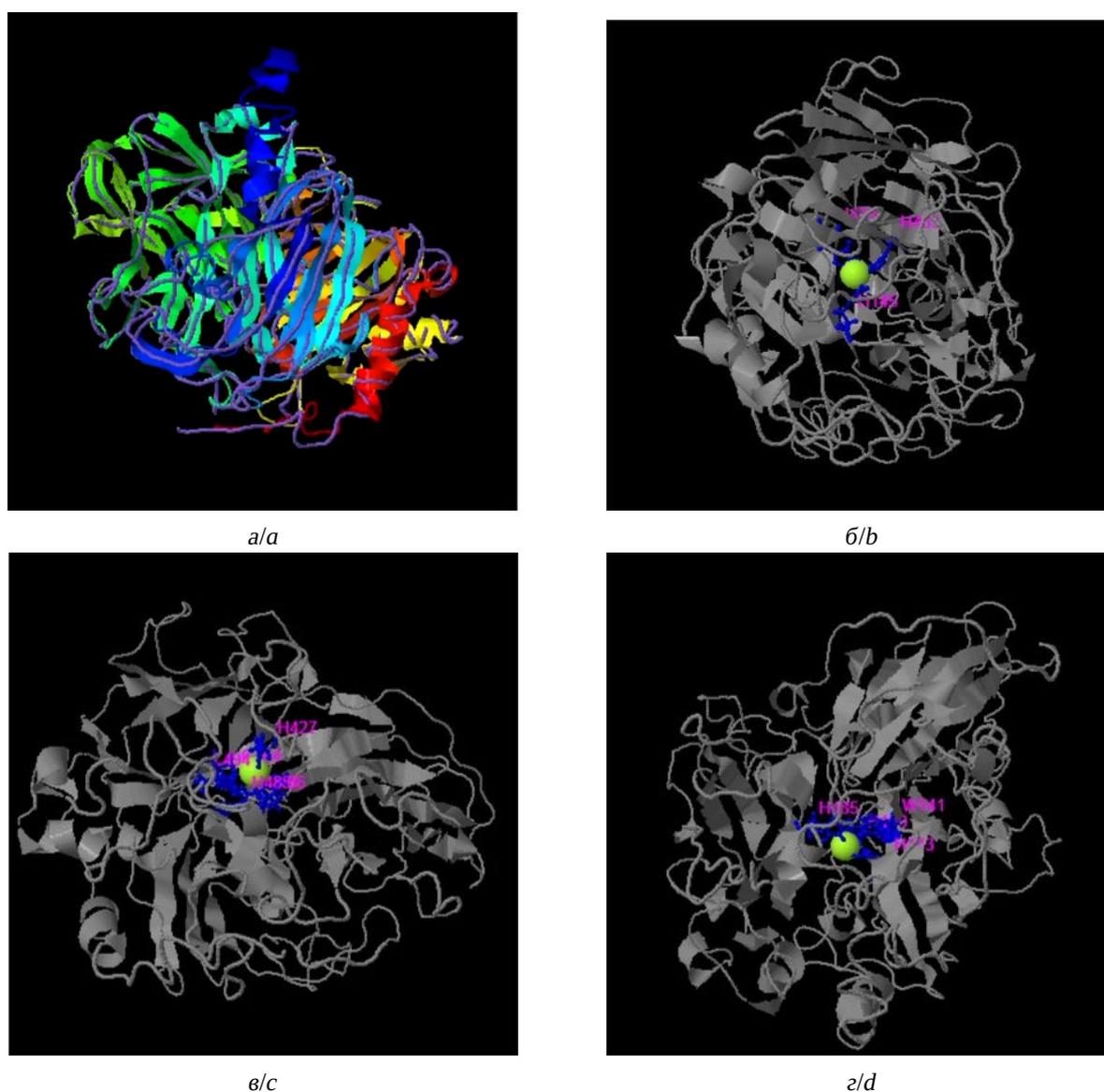


Рис. 3. 3D-модель *laccase Pleurotus ostreatus* HK-35 (а); 3D-модель активного центра (Cu)-Т1 (б); 3D-модель активного центра (Cu)-Т2 (в); 3D-модель активного центра (Cu)-Т3 (г) (цвет онлайн)

Fig. 3. 3D model of *laccase Pleurotus ostreatus* HK-35 (a); 3D model of the active center (Cu)-T1 (b); 3D model of the active center (Cu)-T2 (c); 3D model of the active center (Cu)-T3 (d) (color online)

полученные при помощи программного сервера ITASSER.

Молекулярные реакции окисления первого субстрата происходят вблизи моноядерного центра T1, в то время как окисление молекулы кислорода до воды происходит в трехядерном кластере T2/T3. Важной характеристикой лакказы является редокс-потенциал центра T1, который определяет спектр субстратов, способных быть окисленными. Различные лакказы имеют разные значения редокс-потенциала, таким образом их классифицируют на высоко- (> 720 мВ), средне- (450–720 мВ) и низкопотенциальные (< 450 мВ) в зависимости от энергетических требований для окисления конкретных субстратов.

Данные 3D-модели наглядно подтверждают, что в полученном нами ферменте лакказы содержатся три активных центра меди.

1.2. Методика электрохимического эксперимента

Для проведения электрохимического эксперимента использовалась стеклянная герметичная трехэлектродная ячейка. Эксперименты проводились при температуре 20°C.

В качестве рабочих электродов использовались углеродистые стержни, закрепленные на вертикальных осях, которые одновременно служили токоподводами. Непосредственно перед экспериментом проводилась обработка поверхностей электродов, которая заключалась в зачистке их наждачной бумагой разной зернистости и промывании горячей концентрированной серной кислотой (1 : 1) и дистиллированной водой. Целью такой обработки являлось удаление с поверхности загрязнений (в том числе и биомассы), оставшихся там после предыдущего эксперимента.

Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭВЛ-1М1), потенциал которого составлял +0.201 В относительно нормального водородного электрода. Электрод сравнения

соединялся с рабочим отсеком ячейки через капилляр Луггина. Отсек вспомогательного электрода отделялся от рабочего отсека стеклянной мембраной (фильтром Шотта). Вспомогательный электрод представляет собой платиновую проволоку в виде спирали.

Рабочими электролитами служили фосфатный (рН 7.1) и фосфатно-цитратный (рН 4.0) буферные растворы. Растворы приготавливались растворением навесок кристаллических солей в бидистиллированной воде.

В работе использовались два способа иммобилизации лакказы на углеродистые электроды: в виде композитной смеси и в виде золь-гель матрицы.

Композитная смесь состояла из сухого фермента (1 мг), наноструктурированного углерода (2 мг), фторопласт-2М (1 мг), растворенных в фосфатно-цитратном буфере (лакказа : HCY : Ф2М в соотношении 1 : 2 : 1) [7, 8].

Золь-гель матрица состояла из 20 мкл 5%-ного поливинилового спирта (ПВС), 50 мкл фермента, 50 мкл тетраэтоксисилан (TEOS), 50 мкл диэтоксидиметилсилан (DEDMS), 5 мкл 0.2 М NaF. Матрица приготавливалась следующим образом: к 20 мкл 5%-ного раствора ПВС добавляли суспензию фермента 10.6 ммоль и перемешивали в течение 5 мин, затем добавляли смесь TEOS и DEDMS объемом 100 мкл и снова перемешивали в течении 5 мин. После этого добавляли 5 мкл раствора катализатора, 0.2М NaF и перемешивали в течение 15 мин, затем наносили на поверхность электрода [9].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Кислородный биокатод на основе лакказы, иммобилизированной на углеродистый электрод в виде композитной смеси

На рис. 4 представлены поляризационные кривые процесса катодного восстановления кислорода на биокатоде на основе лакказы, иммобилизированной на угле-

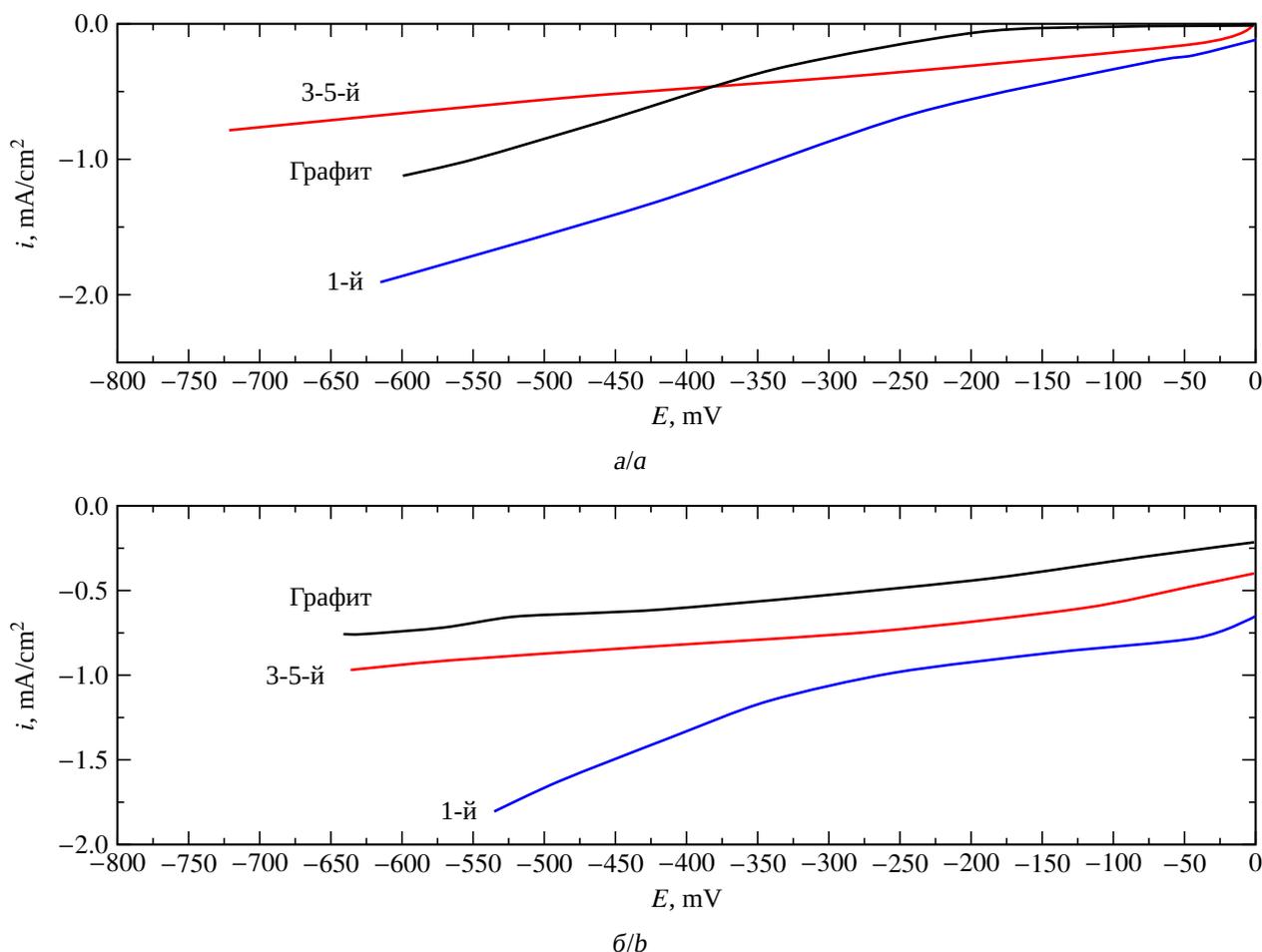


Рис. 4. Поляризационные кривые процесса катодного восстановления кислорода на биокатоде на основе лакказы, иммобилизованной на углеграфитовом электроде в виде композитной смеси, в фосфатном (рН 7.1) (а) и фосфатно-цитратном (рН 4.0) (б) буферных растворах, снятые при скорости развертки потенциала $v = 1 \text{ мВ/с}$ на 1-м–5-м циклах

Fig. 4. Polarization curves of the cathodic reduction of oxygen on a biocathode based on *laccase*, the latter being immobilized on a carbon-graphite electrode in the form of a composite mixture, in phosphate (pH 7.1) (a) and phosphate-citrate (pH 4.0) (b) buffer solutions, taken at the potential scan rate $v = 1 \text{ mV/s}$ on 1st–5th cycles

графитовом электроде в виде композитной смеси (лакказы : НСУ : Ф2М в соотношении 1 : 2 : 1), в фосфатном (рН 7.1) и фосфатно-цитратном (рН 4.0) буферных растворах, снятые при скорости развертки потенциала $v = 1 \text{ мВ/с}$.

Анализ полученных поляризационных кривых показал, что более высокие электрохимические свойства кислородный биокатод на основе лакказы проявляет в кислой среде, в цитратно-фосфатном буферном растворе при рН 4.0. В табл. 1 приведено сравнение показателей плотности тока кислородно-

го биокатода в двух буферных средах при потенциале -0.400 В .

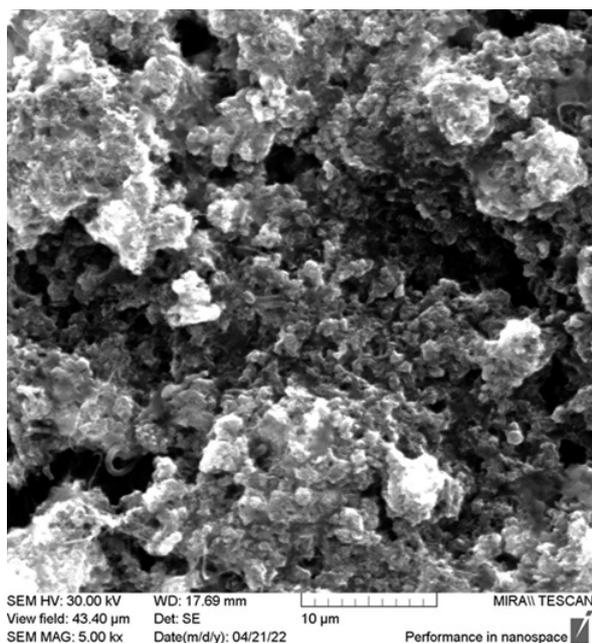
Из полученных данных также следует, что наибольшую активность ферментный биокатод при восстановлении кислорода проявляет на 1-м цикле. На последующих циклах скорость восстановления кислорода снижается, что связано с вымыванием лакказы электролитом. Последнее подтверждено результатами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 5).

Сравнение микрофотографий СЭВ, представленных на рис. 5, б и рис. 5, в, пока-

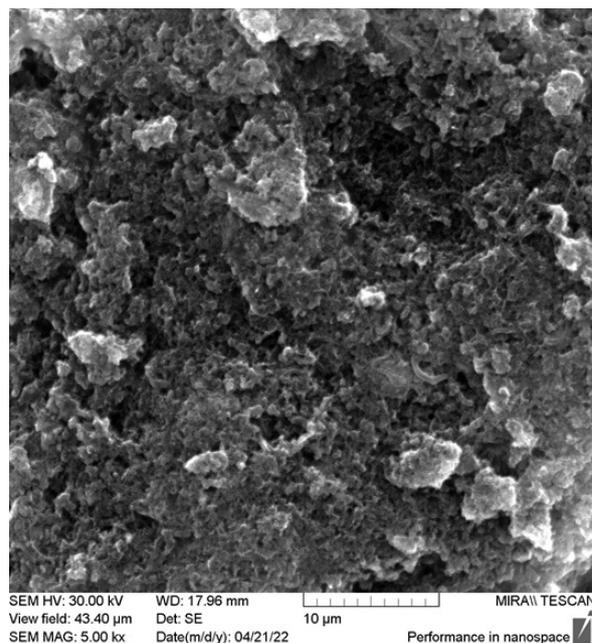
Таблица 1 / Table 1

Значения плотности тока ($-i_k$), мА/см², кислородного биокаатода при потенциале -400 мВ
 The values of current density ($-i_k$), mA/cm² of the oxygen biocathode at the potential of -400 mV

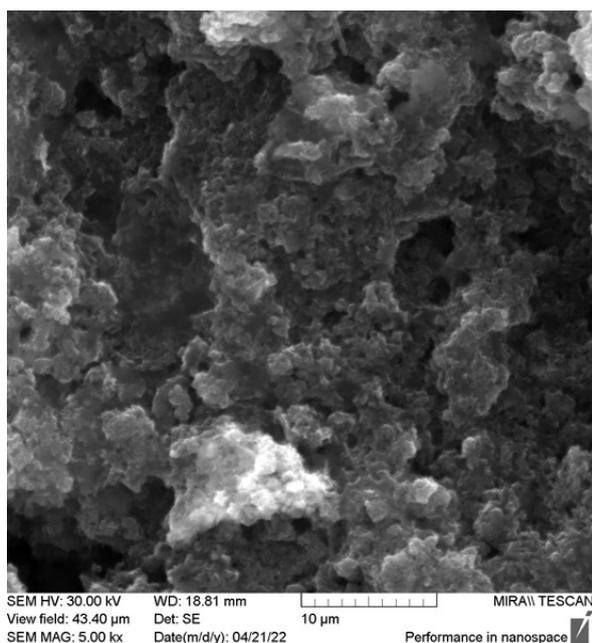
Цикл	Буферный раствор	
	Фосфатный (pH 7.1)	Фосфатно-цитратный (pH 4.0)
	Плотность катодного тока ($-i_k$), мА/см ²	
Фон	0.4	0.5
1	1.0	1.4
3–5	0.35	0.85



a/a



b/b



c/c

Рис. 5. Микрофотографии поверхности рабочих углеродистых электродов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭВ): а – без нанесения композита, содержащего лакказу; б – с нанесенным композитом до проведения эксперимента; в – с нанесенным композитом после проведения эксперимента

Fig. 5. Microphotographs of the surface of working carbon-graphite electrodes obtained by scanning electron microscopy (SEM): a – without applying the *laccase* containing composite; b – with the applied composite before the experiment; c – with the applied composite after the experiment

зывает, что проведение электрохимического эксперимента привело к существенному разрыхлению поверхностного слоя электрода, обусловленного вымыванием растворимых форм композита, в том числе и лакказы.

2.2. Иммунизация лакказы на графитовый электрод при помощи золь-гель матриц

Формирование золь-гель матриц проводили в условиях основного катализа фторидом натрия при использовании силановых прекурсоров TEOS и DEDMS. В качестве порообразователя использовали полиэтиленгликоль, который позволяет избежать чрезмерного уменьшения пор при старении геля; порообразователь создает бимодальную структуру матрицы с микро- и нанопорами. В работе были протестированы матрицы со следующим процентным содержанием тетраэтоксисилана (TEOS) и диэтоксидиметилсилана (DEDMS):

- 1) 0 % DEDMS + 100% TEOS,
- 2) 15% DEDMS + 85% TEOS,

- 3) 50% DEDMS + 50% TEOS,
- 4) 85% DEDMS + 15% TEOS,
- 5) 100 % DEDMS + 0% TEOS.

Изучение циклических вольтамперограмм показало, что наилучший отклик показала система с матрицей 50% DEDMS + 50% TEOS (рис. 6), которую мы использовали в дальнейших исследованиях. Инкапсулирование биоматериала в кремнийорганические золь-гель матрицы обеспечивают сохранение биологической активности, эффективную защиту от механического, теплового и биологического воздействия. К достоинствам данного метода можно отнести простоту и экспрессность получения нетоксичной матрицы на основе модифицированных силикагелей для иммобилизации микроорганизмов.

Данные, приведенные на рис. 6, показывают, что кислородный ферментный катод, состоящий из лакказы и золь-гель матрицы, работает эффективно, что внедрение молекул лакказы достаточно плотное и вымывание фермента поверхностного слоя элект-

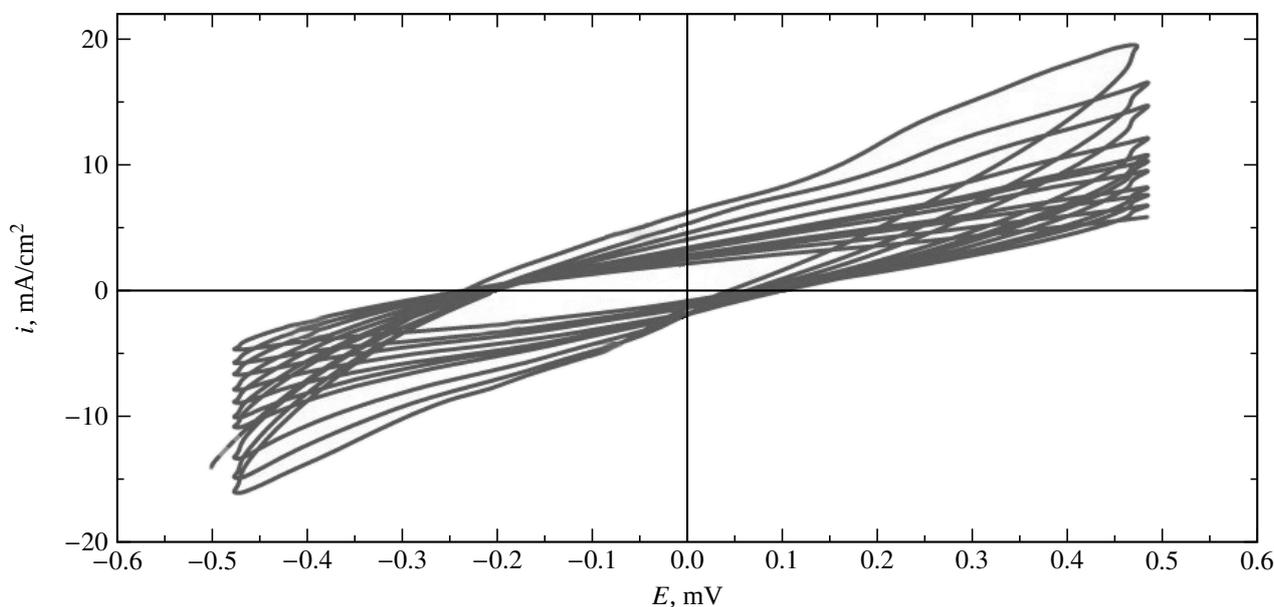


Рис. 6. Циклические вольтамперные кривые процесса катодного восстановления кислорода на углеграфитовом электроде с лакказой, инкапсулированной в золь-гель матрицу, при скорости развертки потенциала $v = 5$ мВ/с в фосфатно-цитратно буферном растворе

Fig. 6. Cyclic current-voltage characteristics of the process of cathodic reduction of oxygen on the carbon-graphite electrode with *laccase* encapsulated in the sol-gel matrix, at the potential sweep rate $v = 5$ mV/s in a phosphate-citrate buffer solution

трода незначительное, поскольку численные значения на каждом цикле не сильно меняются.

На рис. 7 представлены поляризационные кривые процесса катодного восстановления кислорода на углеграфитовом биокаатоде на основе лакказы с золь-гель матрицей при скорости развертки $v = 5$ мВ/с в фосфатно-цитратном буфере (рН 4.0) на 1-м–5-м циклах.

По отношению к чистому углеграфиту электрод на основе лакказы с золь-гель матрицей показывает скорость катодного восстановления кислорода выше в 3.3 раза.

При сравнении двух методов иммобилизации фермента на поверхность углеграфитового электрода можно сделать вывод, что композитная смесь, состоящая из лакказы и золь-гель матрицы, показывает более высокую скорость восстановления кислорода, равную 10.4 мА/см^2 , что превышает значение скорости катодной реакции на биокаатоде с композитной смесью лакказа :НСУ : Ф2М в 7.4 раза (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Значений плотностей катодного тока ($-i_k$), мА/см^2 , кислородного биокаатода на основе лакказы при различных способах иммобилизации фермента в фосфатно-цитратном буферном растворе при потенциале -400 мВ

The values of cathodic current densities ($-i_k$), mA/cm^2 , of the oxygen biocathode based on *laccase* for various methods of enzyme immobilization in the phosphate-citrate buffer solution at the potential of -400 mV

Состав композитной смеси электрода	$(-i_k)$, мА/см^2	E , мВ
Лакказа: НСУ: Ф2М, 1-й цикл	1.4	-400
Лакказа: золь-гель матрица, 1-й цикл	10.4	-400
Лакказа: золь-гель матрица, 3-й–5-й циклы	9.7	-400

ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-химические свойства фермента *laccasa*, выделенного из мицелия гриба *Pleurotus ostreatus НК-35*. Фермент *laccase Pleurotus ostreatus НК-35* имеет молекулярную массу 64000 г/моль и аморф-

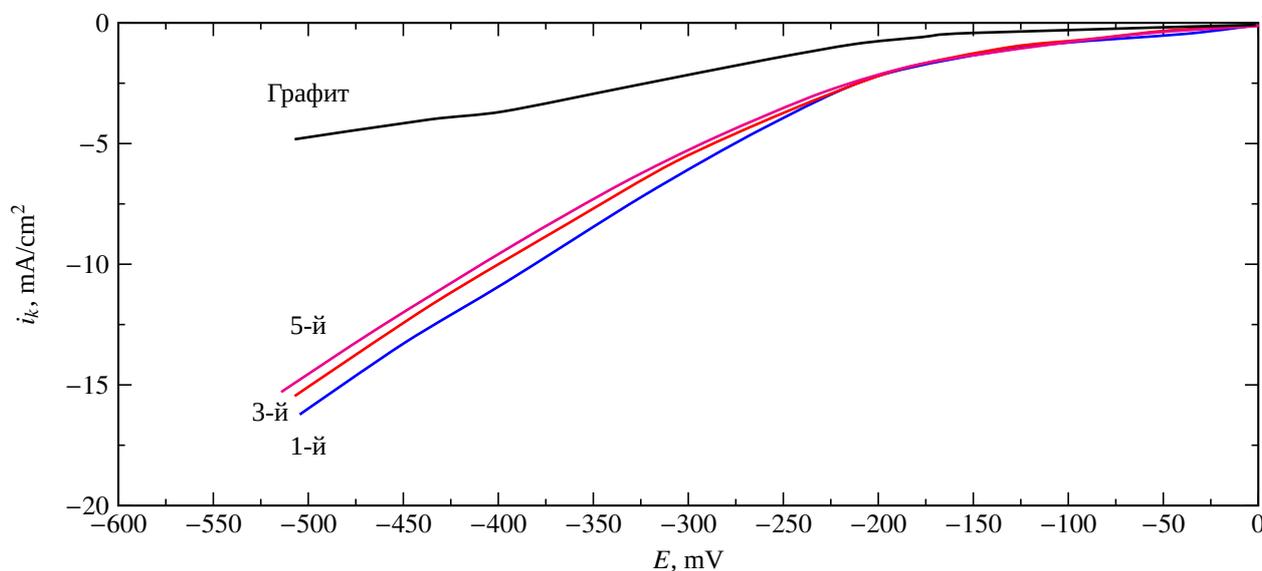


Рис. 7. Поляризационные кривые процесса катодного восстановления кислорода на углеграфитовом биокаатоде на основе лакказы с золь-гель матрицей на 1-м–5-м циклах при скорости развертки $v = 5$ мВ/с в фосфатно-цитратном буферном растворе (рН 4.0)

Fig. 7. Polarization curves of the process of cathodic oxygen reduction on the carbon-graphite biocathode based on *laccase* with the sol-gel matrix in 1st–5th cycles at the scan rate $v = 5$ mV/s in the phosphate-citrate buffer solution (pH 4.0)

ную структуру, что подтверждено рентгено-структурным анализом. Активность фермента составила $A = 10.6$ ммоль/мг·мин.

2. С помощью программного сервера ITASSER определены 3D модели фермента лакказы. Активный центр лакказы состоит из четырех ионов меди, которые формируют два основных центра: мооядерный T1 центр и трехядерный T2/T3 кластер.

3. Разработан кислородный углеграфитовый биокатод на основе фермента *laccase Pleurotus ostreatus НК-35* для биотопливного элемента.

4. Протестирована работа биокатода в различных буферных средах – фосфатной (pH 7.1) и фосфатно-цитратной (pH 4.0), и с помощью различных методов иммобилизации лакказы на поверхности углеграфитового электрода – в виде композитной смеси (лакказа : HCU : Ф2М в соотношении 1 : 2 : 1) и с помощью золь-гель матрицы.

5. Показано, что более эффективная работа биокатода на основе лакказы наблюда-

ется в фосфатно-цитратном (pH 4.0) буферном растворе, т. е. в кислой среде.

6. Установлено, что при тестировании биокатода на углеграфитовых электродах, иммобилизация лакказы на которых проводилась с композитной смесью (лакказа : HCU : Ф2М в соотношении 1 : 2 : 1), наилучшие результаты ферментный биокатод показывает на 1-м цикле; на последующих циклах скорость катодного восстановления кислорода резко снижается, что связано с уходом лакказы в раствор. Это подтверждено результатами сканирующей электронной микроскопии.

7. При тестировании биокатода на углеграфитовых пластинах с золь-гель матрицей, в которую вклинивались молекулы фермента, показатели плотности тока относительно композитной смеси лакказа : HCU : Ф2М выросли в 7.4 раза; фермент работал на протяжении десяти циклов и вымывание фермента было незначительное.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Logan E., Rabaey K. Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies // *Science*. 2012. Vol. 337. P. 686–690. <https://doi.org/10.1126/science.1217412>
2. Largus T. Angenent, Khursheed Karim, Muthanna H. Al-Dahhan, Brian A. Wrenn, Rosa Domiguez-Espinoso. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater // *TRENDS in Biotechnology*. 2004. Vol. 22, № 9. P. 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2004.07.001>
3. Казаринов И. А., Мещерякова М. О., Сверчкова Л. В., Олискевич В. В., Севостьянов В. П. Моделирование процесса очистки сточных вод, содержащих органические вещества, с помощью микробных биоэлектрохимических технологий // *Электрохимическая энергетика*. 2018. Т. 18, № 4. С. 199–210. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-4-199-210>
4. Мещерякова М. О., Дронникова К. С., Казаринов И. А. Разработка эффективного электрокатализатора для катода микробного топливного элемента // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. XV Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов : Изд-во «Саратовский источник», 2021. С. 250–252.*
5. Zhang L., Liu C., Zhuang L., Li W., Zhou S., Zhang J. Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells // *Biosensors and Bioelectronics*. 2009. Vol. 24, № 9. P. 2825–2829. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.02.010>
6. Богдановская В. А., Канустин А. В., Тарасевич М. Р., Кузнецова Л. Н. Структура и свойства полимерных биокompозитных материалов // *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 352–358. <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000019670.07470.af>
7. Генералова К. Н., Минькова А. Н., Олонцев В. Ф. Адсорбция клеток бактерий на углеродных сорбентах // *Вестник ПНИПГ. Химическая технология и биотехнология*. 2014. № 2. С. 53–62.
8. Аркадьева И. Н., Фокина Е. А., Василенко В. А., Кольцова Э. М. Математическая модель адсорбции лакказы на углеродном носителе при конструировании катода биотопливного элемента // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. 31, № 8. С. 87–89. <https://doi.org/10.3303/CET1870269>
9. Kamanina O. A., Saverina E. A., Rybochkin P. V., Arlyapov V. A., Vereshchagin A. N., Ananikov V. P. Preparation of hybrid sol-gel materials based on living cells of microorganisms and their application in nanotechnology // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, № 7. P. 1086–1119. <https://doi.org/10.3390/nano12071086>

REFERENCES

1. Logan E., Rabaey K. Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies. *Science*, 2012, vol. 337, pp. 686–690. <https://doi.org/10.1126/science.1217412>
2. Largus T., Angenent, Khursheed Karim, Muthanna H. Al-Dahhan, Brian A. Wrenn, Rosa Domiguez-Espinosa. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *TRENDS in Biotechnology*, 2004, vol. 22, no. 9, pp. 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2004.07.001>
3. Kazarinov I. A., Meshcheryakova M. O., Sverchkova L. V., Olishevich V. V., Sevostyanov V. P. Modelling of the Wastewater Treatment Process Using Microbial Bioelectrochemical Technologies. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 199–210 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-4-199-210>
4. Meshcheryakova M. O., Dronnikova K. S., Kazarinov I. A. Development of an efficient electrocatalyst for a microbial fuel cell cathode. *Sovremennyye problemy theoreticheskoy i eksperimentalnoy khimii: mezhdvuz. sb. nauch. tr. XV Vseros. konf. molodykh uchenykh s mezhdunarod. uchastiem* [Modern Problems of Theoretical and Experimental Chemistry: Interuniversity collection of scientific papers of the XV All-Russian Conference of young scientists with international participation]. Saratov, Izd-vo “Saratovskiy istochnik”, 2021, pp. 250–252 (in Russian).
5. Zhang L., Liu C., Zhuang L., Li W., Zhou S., Zhang J. Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, vol. 24, no. 9, pp. 2825–2829. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.02.010>
6. Bogdanovskaya V. A., Kapustin A. V., Tarasovich M. R., Kuznetsova L. N. Structure and Properties of Polymer Biocomposite Materials. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2004, vol. 40, no. 3, pp. 311–317. <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000019670.07470.af>
7. Generalova K. N., Minkova A. A., Olontsev V. F. Adsorption of bacterial cells on carbon sorbents. *Vestnik PSTU. Chemical Technology and Biotechnology*, 2014, no. 2, pp. 53–62 (in Russian).
8. Arkadeva I. N., Fokina E. A., Vasilenko V. A., Koltsova E. M. Mathematical model of the *laccase* adsorption on the carbon support at construction of the enzymatic fuel cell cathode. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2017, vol. 31, no. 8, pp. 87–89 (in Russian). <https://doi.org/10.3303/CET1870269>
9. Kamanina O. A., Saverina E. A., Rybochkin P. V., Arlyapov V. A., Vereshchagin A. N., Ananikov V. P. Preparation of hybrid sol-gel materials based on living cells of microorganisms and their application in nanotechnology. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 7, pp. 1086–1119. <https://doi.org/10.3390/nano12071086>

Поступила в редакцию 10.01.2024; одобрена после рецензирования 24.01.2024; принята к публикации 12.03.2024
The article was submitted 10.01.2024; approved after reviewing 24.01.2024; accepted for publication 12.03.2024

СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛА за 2023 г., том 23

№ 1

Прохоров И. Ю.

Цифровая осциллография полимерных мембран с протонной проводимостью 3

*Макарова А. Д., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В.,
Викулова М. А., Морозова Н. О., Байняшев А. М., Кузьмина В. М., Гоннова Я. А.*

Импедансная спектроскопия модифицированных титанатов калия. II 26

*Брудник С. В., Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Алфёров А. А.,
Целуйкин В. Н., Мостовой А. С.*

Электрохимическое восстановление многослойного оксида графена
в щелочном электролите 33

*Леонова Н. М., Леонова А. М., Баширов О. А., Лебедев А. С.,
Трофимов А. А., Суздальцев А. В.*

Аноды на основе C/SiC для литий-ионных источников тока 41

Международная специализированная выставка «Автономные источники
тока – 2023» 51

№ 2

Кулова Т. Л., Скундин А. М.

Ренессанс литиевого электрода 57

Мишинкин В. Ю., Камалова Г. Б., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С.

Модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ
для определения пожаробезопасности электролитных систем
энергоёмких аккумуляторов 80

Ганиев И. Н., Алиев Ф. А., Сафаров А. М., Абулаков А. П.

Влияние добавок галлия на анодное поведение проводникового
алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») в среде электролита NaCl 87

Бурашникова М. М., Паньшин Е. В.

Влияние добавок углеродных нанотрубок и графена в активную массу
отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора
на его электрохимические характеристики 95

№ 3

Кулова Т. Л., Скундин А. М.

Проблемы развития литий-ионных аккумуляторов в мире и России 111

Обухов С. Г., Давыдов Д. Ю.

Математическая модель аккумуляторной батареи
с учетом физических ограничений на доступную мощность 121

Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Бахытова Е. Р., Завитаева Д. Д.,
Гороховский А. В., Морозова Н. О., Третьяченко Е. В., Викулова М. А.,
Горшков Н. В., Гоннова Я. А., Байняшев А. М.

Нелинейная импедансная спектроскопия композиционных материалов
на основе полититаната калия 134

Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Киселева Ю. А., Олискевич В. В.,
Абрамов А. Ю., Никоноров П. Г.

Разработка макета гибридной проточной батареи на основе
производных хинонов и антрахинонов в щелочных растворах 145

Иван Алексеевич Казаринов (к семидесятипятилетию со дня рождения) 158

V Международная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы теории
и практики электрохимических процессов», г. Энгельс, 25–28 апреля 2023 г. 161

VI Международная научно-практическая конференция «Теория и практика
современных электрохимических производств», г. Санкт-Петербург, 22–25 мая
2023 г. 163

№ 4

Губанова Т. В., Гаркушин И. К., Михалкина О. В.

Поиск низкоплавких электролитов функционального назначения
в четырехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-$, NO_3^- 167

Леонова Н. М., Леонова А. М., Баширов О. А., Суздальцев А. В.

Аноды на основе NiO/C для литий-ионных источников тока 188

Голубятникова Л. Г., Мишинкин В. Ю., Гарипов Д. Р.,
Кузьмина Е. В., Колосницын В. С.

Физико-химические свойства растворов перхлората и тетрафторбората лития
в смеси сульфолана и сернистого ангидрида 197

Кутлимуратов Р. М., Кузнецова А. Р., Агафонов Д. В., Суровикин Ю. В.

О влиянии доли поверхности углеродного материала, определяемой
пористостью, на линейность зарядно-разрядных характеристик
двойнослойных суперконденсаторов 207

TABLE OF CONTENTS 2023

№ 1

Prokhorov I. Yu.

Digital oscillography of proton-conductive polymer membranes 3

*Makarova A. D., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V.,
Vikulova M. A., Morozova N. O., Bainyashev A. M., Kuzmina V. M., Gonnova I. A.*

Impedance spectroscopy of modified potassium titanates. II 26

*Brudnik S. V., Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Alferov A. A.,
Tseluikin V. N., Mostovoy A. S.*

Electrochemical reduction of multilayer graphene oxide in alkaline electrolyte 33

*Leonova N. M., Leonova A. M., Bashirov O. A., Lebedev A. S.,
Trofimov A. A., Suzdaltsev A. V.*

C/SiC-based anodes for lithium-ion current sources 41

International Specialized Fair “INDEPENDABLE POWER SOURCES – 2023” 51

№ 2

Kulova T. L., Skundin A. M.

Renaissance of lithium electrode 57

Mishinkin V. Yu., Kamalova G. B., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S.

Modernization of the flash point tester PE-TVZ for determining fire safety
of electrolyte systems of energy-intensive batteries 80

Ganiev I. N., Aliev F. A., Safarov A. M., Abulakov A. P.

Influence of gallium additives on the anodic behavior of the conductive aluminum
alloy E-AlMgSi (aldrey) in NaCl electrolyte medium 87

Burashnikova M. M., Panshin E. V.

Influence of additives of carbon nanotubes and graphene to the active mass
of the negative electrode of the lead-acid battery on its electrochemical
characteristics 95

№ 3

Kulova T. L., Skundin A. M.

Problems of development of lithium-ion batteries all over the world and in Russia 111

Obukhov S. G., Davydov D. Yu.

Mathematical model of the electrochemical battery with physical constraints
of available capacity 121

TABLE OF CONTENT

<p><i>Goffman V. G., Makarova A. D., Bakhytova E. R., Zavitaeva D. D., Gorokhovskiy A. V., Morozova N. O., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Gorshkov N. V., Gonnova I. A., Bainyashev A. M.</i></p>	
<p>Nonlinear impedance spectroscopy of composite materials based on potassium polytitanate</p>	134
<p><i>Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Kiseleva Yu. A., Oliskevich V. V., Abramov A. Yu., Nikonorov P. G.</i></p>	
<p>Development of a hybrid flow battery layout based on the derivatives of quinones and anthraquinones in alkaline solutions</p>	145
To the 75th Anniversary of Ivan A. Kazarinov	158
<p>V International conference of young scientists “Current problems of the theory and practice of electrochemical processes”, Engels, April 25–28, 2023</p>	
	161
<p>VI International scientific and practical conference “Theory and practice of modern electrochemical production”, Saint Petersburg, May 22–25, 2023</p>	
	163
<p>№ 4</p>	
<p><i>Gubanova T. V., Garkushin I. K., Mikhalkina O. V.</i></p>	
<p>Search for low-melting functional electrolytes in a four-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{NO}_3^-$</p>	167
<p><i>Leonova N. M., Leonova A. M., Bashirov O. A., Suzdaltsev A. V.</i></p>	
<p>NiO/C-based anodes for lithium-ion current sources</p>	188
<p><i>Golubyatnikova L. G., Mishinkin V. Yu., Garipov D. R., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S.</i></p>	
<p>Physical and chemical properties of lithium perchlorate and tetrafluoroborate solutions in the mixture of sulpholane and sulfurous anhydride</p>	197
<p><i>Kutlimuratov P. M., Kuznetsova A. R., Agafonov D. V., Surovikin Yu. V.</i></p>	
<p>On the influence of the carbon material surface fraction determined by porosity on the linearity of the charge-discharge characteristics of DLSC</p>	207

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 23, 2023 г.

- Абрамов А. Ю. № 3, с. 145
 Абулаков А. П. № 2, с. 87
 Агафонов Д. В. № 4, с. 207
 Алиев Ф. А. № 2, с. 87
 Алфёров А. А. № 1, с. 33
- Байняшев А. М. № 1, р. 26; № 3, с. 134
 Бахытова Е. Р. № 3, с. 134
 Баширов О. А. № 1, р. 41; № 4, с. 188
 Брудник С. В. № 1, с. 33
 Бурашникова М. М. № 2, с. 95
- Викулова М. А. № 1, р. 26; № 3, с. 134
 Воронков Д. Е. № 3, с. 145
- Ганиев И. Н. № 2, с. 87
 Гарипов Д. Р. № 4, с. 197
 Гаркушин И. К. № 4, с. 167
 Голубятникова Л. Г. № 4, с. 197
 Гоннова Я. А. № 1, р. 26; № 3, с. 134
 Гороховский А. В. № 1, р. 26; № 3, с. 134
 Горшков Н. В. № 3, с. 134
 Гоффман В. Г. № 1, р. 26; № 3, с. 134
 Губанова Т. В. № 4, с. 167
- Давыдов Д. Ю. № 3, с. 121
- Завитаева Д. Д. № 3, с. 134
- Казаринов И. А. № 3, с. 145
 Камалова Г. Б. № 2, с. 80
 Киселева Ю. А. № 3, с. 145
 Колосницын В. С. № 2, р. 80; № 4, с. 197
 Кузнецова А. Р. № 4, с. 207
- Кузьмина В. М. № 1, с. 26
 Кузьмина Е. В. № 2, р. 80; № 4, с. 197
 Кулова Т. Л. № 2, р. 57; № 3, с. 111
 Кутлимуратов Р. М. № 4, с. 207
- Лебедев А. С. № 1, с. 41
 Леонова А. М. № 1, р. 41; № 4, с. 188
 Леонова Н. М. № 1, р. 41; № 4, с. 188
- Макарова А. Д. № 1, р. 26; № 3, с. 134
 Михалкина О. В. № 4, с. 167
 Мишинкин В. Ю. № 2, р. 80; № 4, с. 197
 Морозова Н. О. № 1, р. 26; № 3, с. 134
 Мостовой А. С. № 1, с. 33
- Никоноров П. Г. № 3, с. 145
- Обухов С. Г. № 3, с. 121
 Олискевич В. В. № 3, с. 145
- Паньшин Е. В. № 2, с. 95
 Прохоров И. Ю. № 1, с. 3
- Сафаров А. М. № 2, с. 87
 Скундин А. М. № 2, р. 57; № 3, с. 111
 Суздальцев А. В. № 1, р. 41; № 4, с. 188
 Суровикин Ю. В. № 4, с. 207
- Третьяченко Е. В. № 1, р. 26; № 3, с. 134
 Трофимов А. А. № 1, с. 41
- Целуйкин В. Н. № 1, с. 33
- Яковлев А. В. № 1, с. 33
 Яковлева Е. В. № 1, с. 33

AUTHOR INDEX 2023

- Abramov A. Yu. № 3, p. 145
 Abulakov A. P. № 2, p. 87
 Agafonov D. V. № 4, p. 207
 Alferov A. A. № 1, p. 33
 Aliev F. A. № 2, p. 87

 Bainyashev A. M. № 1, p. 26; № 3, p. 134
 Bakhytova E. R. № 3, p. 134
 Bashirov O. A. № 1, p. 41; № 4, p. 188
 Brudnik S. V. № 1, p. 33
 Burashnikova M. M. № 2, p. 95

 Davydov D. Yu. № 3, p. 121

 Ganiev I. N. № 2, p. 87
 Garipov D. R. № 4, p. 197
 Garkushin I. K. № 4, p. 167
 Goffman V. G. № 1, p. 26; № 3, p. 134
 Golubyatnikova L. G. № 4, p. 197
 Gonnova I. A. № 1, p. 26; № 3, p. 134
 Gorokhovskiy A. V. № 1, p. 26;
 № 3, p. 134
 Gorshkov N. V. № 3, p. 134
 Gubanova T. V. № 4, p. 167

 Kamalova G. B. № 2, p. 80
 Kazarinov I. A. № 3, p. 145
 Kiseleva Yu. A. № 3, p. 145
 Kolosnitsyn V. S. № 2, p. 80; № 4, p. 197
 Kulova T. L. № 2, p. 57; № 3, p. 111
 Kutlimuratov P. M. № 4, p. 207
 Kuzmina E. V. № 2, p. 80; № 4, p. 197
 Kuzmina V. M. № 1, p. 26
 Kuznetsova A. R. № 4, p. 207

 Lebedev A. S. № 1, p. 41
 Leonova A. M. № 1, p. 41; № 4, p. 188
 Leonova N. M. № 1, p. 41; № 4, p. 188

 Makarova A. D. № 1, p. 26; № 3, p. 134
 Mikhalkina O. V. № 4, p. 167
 Mishinkin V. Yu. № 2, p. 80; № 4, p. 197
 Morozova N. O. № 1, p. 26; № 3, p. 134
 Mostovoy A. S. № 1, p. 33

 Nikonorov P. G. № 3, p. 145

 Obukhov S. G. № 3, p. 121
 Oliskevich V. V. № 3, p. 145

 Panshin E. V. № 2, p. 95
 Prokhorov I. Yu. № 1, p. 3

 Safarov A. M. № 2, p. 87
 Skundin A. M. № 2, p. 57; № 3, p. 111
 Surovikin Yu. V. № 4, p. 207
 Suzdaltsev A. V. № 1, p. 41; № 4, p. 188

 Tretyachenko E. V. № 1, p. 26; № 3, p. 134
 Trofimov A. A. № 1, p. 41
 Tseluikin V. N. № 1, p. 33

 Vikulova M. A. № 1, p. 26; № 3, p. 134
 Voronkov D. E. № 3, p. 145

 Yakovleva E. V. № 1, p. 33
 Yakovlev A. V. № 1, p. 33

 Zavitaeva D. D. № 3, p. 134

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

Учредители:

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

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

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. Повторно перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций в связи с изменением состава учредителей — свидетельство серия ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

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

Подписано в печать 21.03.2024. Подписано в свет 29.03.2024. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 6.53 (7.0). Тираж 100. Заказ 21-Т.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 4 0 0 1