

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.34

### ВЛИЯНИЕ РЕДОКС ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА ПЭДОТ-(1,2-НАФТОХИНОН-4-СУЛЬФОНАТ НАТРИЯ)/МУНТ

© 2023 г. Г. П. Шумакович<sup>а</sup>, И. С. Васильева<sup>а</sup>, В. В. Емец<sup>б</sup>, \*, В. А. Богдановская<sup>б</sup>,  
А. В. Кузов<sup>б</sup>, В. Н. Андреев<sup>б</sup>, О. В. Морозова<sup>а</sup>, А. И. Ярополов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр  
“Фундаментальные основы биотехнологии” Российской академии наук,  
Ленинский просп., 33, стр. 2, Москва, 119071 Россия

<sup>б</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: victoremets@mail.ru

Поступила в редакцию 16.02.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 24.04.2023 г.

Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), гальваностатического заряд-разряда и спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) изучено влияние редокс электролита на электрохимические характеристики композита на основе проводящего полимера поли (3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Для формирования на поверхности нанотрубок равномерного тонкого слоя ПЭДОТ использовали ферментативный способ полимеризации мономера. Электрохимически активное соединение 1,2-нафтохинон-4-сульфонат натрия (НХС) являлось допантом основной цепи ПЭДОТ и, одновременно, компонентом электролита. Добавление 12.5 мМ НХС в электролит увеличивало удельную емкость композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ от 390 до 800 Ф/г при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. В редокс электролите 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 12.5 мМ НХС композитный электрод демонстрировал более высокую циклическую стабильность и более низкое сопротивление переноса заряда по сравнению с 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После 1000 циклов сканирования потенциала в области от –0.1 до 0.8 В при скорости 100 мВ/с удельная емкость композитного электрода, в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> снизилась на 8%, а в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 12.5 мМ НХС увеличилась приблизительно на 9%.

DOI: 10.31857/S0044185623700559, EDN: YCXCW

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Композиты на основе углеродных материалов и электропроводящих полимеров (ЭПП) представляют значительный интерес, так как позволяют достигать высоких значений удельной емкости и плотности энергии и могут быть использованы в качестве электродов псевдосуперконденсаторов (псевдоСК). Высокие заряд-разрядные характеристики таких материалов достигаются за счет комбинации емкости двойного электрического слоя и псевдоемкости фарадеевской реакции.

Использование окислительно-восстановительных соединений в составе электролита является весьма перспективным подходом для увеличения удельной емкости, а в некоторых случаях и стабильности электрохимических СК. В зависимости от природы редокс соединений, их используют в водных электролитах с высокой ионной силой, отличающихся значениями pH, а

именно кислые, нейтральные или щелочные. Редокс активные соединения, добавляемые в электролит, должны обладать высокой стабильностью, а их редокс-превращения на электродных материалах СК должны быть обратимы. В литературе описаны многочисленные примеры использования как неорганических (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> [1, 2], Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> [3], иодиды щелочных металлов [4, 5], K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> [6, 7], VOSO<sub>4</sub> [8, 9], Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [10]), так и органических (метилвиологен [11], гидрохинон [12, 13], ализарин красный [14], антрахинон-2,7-дисульфат [15], метиленовый голубой [16], пирокатехин фиолетовый [17], антрахинон-2-сульфонат [18]) соединений, добавляемых в электролит для повышения энергии СК за счет протекания фарадеевских реакций. В качестве активных материалов электродов СК используются графен, активированный уголь, углеродные нанотрубки, волокна активированного угля и т.д. Во всех процитированных выше исследованиях добавление

редокс активного соединения в рабочий электролит приводило к значительному увеличению удельной емкости электрода по сравнению с электролитом без редокс добавки. Эффективность редокс электролита в накоплении заряда электродом во многом зависит от природы редокс соединения и его концентрации в электролите [5, 18]. Использование редокс электролитов для улучшения характеристик СК на основе углеродных материалов суммированы в обзорах [19, 20]. В качестве активных материалов для электродов псевдоСК особенно эффективны композиты на основе ЭПП, таких как полианилин, политиофен, полипиррол и т.д. В этом случае редокс активное соединение можно использовать в качестве допанта основной цепи полимера. ЭПП имеют систему сопряженных  $\pi$ -связей и относятся к классу веществ со смешанной электронно-ионной проводимостью, обладают химической стабильностью и хорошими электрическими характеристиками.

В литературе описано ограниченное число примеров использования ЭПП и композитов на их основе в качестве электродных материалов в комбинации с редокс электролитами [12, 13, 18, 21–24]. В отличие от углеродных материалов, электрохимическая емкость которых обусловлена накоплением зарядов на границе раздела фаз электрод/раствор электролита, при использовании ЭПП редокс реакции протекают как на границе раздела фаз, так и в объеме полимерного электрода. Особое место среди ЭПП занимает поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ) благодаря своей высокой электропроводности  $\sim 300$  См/см электрохимической и термической устойчивости, низкому редокс потенциалу и обратимости процессов переноса заряда [25]. Композитные электроды на основе ПЭДОТ представляют значительный интерес в качестве накопителей заряда.

В настоящей работе изучено влияние 1,2-нафтохинон-4-сульфоната натрия (НХС) в качестве редокс активной добавки в кислый электролит на электрохимические характеристики и циклическую стабильность электрода из нанокompозитного материала на основе ПЭДОТ-НХС/МУНТ.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Материалы

В работе использовали коммерчески доступные реактивы с высокой степенью чистоты: 3,4-этилендиокситиофен (ЭДОТ), 2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфонат) аммония (АБТС, Sigma-Aldrich), 1,2-нафтохинон-4-сульфонат натрия,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  ("Химмед", Россия). Гибкая графитовая фольга (толщина 0.2 мм) была приобретена в "УНИХИМТЕК" (Россия). Многослойные углеродные нанотрубки "Таунит М" (ООО "Нано-ТехЦентр", Россия) использовали после обработ-

ки горячей 70%-ной азотной кислотой (85°C, 5 ч). Грибная лакказа *Trametes hirsuta* (Wulfen) Pilát CF-28 была очищена до гомогенности, как описано ранее [26]. Удельная активность фермента составляла  $\sim 131$  МЕ/мг белка. Активность фермента определяли спектрофотометрически используя АБТС в качестве хромогенного субстрата [27]. Все растворы готовили с использованием воды, очищенной с помощью системы MilliQ (Millipore Simplicity, Германия).

### 2.2. Синтез композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ

Композит ПЭДОТ-НХС/МУНТ синтезировали ферментативной полимеризацией мономера ЭДОТ на поверхности обработанных азотной кислотой МУНТ как было описано в работе [28]. Кратко методика заключалась в следующем: 10 мг МУНТ после обработки кислотой диспергировали в 20 мл деионизированной воды и обрабатывали ультразвуком в течение 8 ч. МУНТ отделяли центрифугированием, приливали к осадку 10 мл раствора ЭДОТ (25 мМ) и перемешивали в течение 30 мин. Затем к дисперсии добавляли 0.065 г НХС (концентрация в растворе 12.5 мМ), перемешивали 30 мин и доводили pH раствора до значения 4,5 гидроксидом натрия. Полимеризацию ЭДОТ инициировали добавлением раствора лакказы. Удельная активность лакказы в реакционной среде составляла около 1.0 МЕ/мл. Синтез проводили на воздухе при комнатной температуре (21–22°C) и постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 24 ч. Синтезированный композит ПЭДОТ-НХС/МУНТ отделяли центрифугированием, многократно промывали деионизированной водой, высушивали до постоянного веса и наносили на токоотвод из графитовой фольги.

### 2.3. Характеризация композита

Морфологию композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа JEM-100CX/SFG ("JEOL Ltd.", Япония). ИК-Фурье спектры нарушенного полного внутреннего отражения регистрировали на спектрометре FT/IR-67000 ("Jasco", Япония).

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата IPC-Pro (ИФХЭ РАН, Россия) в однокамерной ячейке в 3-х электродной конфигурации. В качестве электролита использовали водный раствор 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 12.5 мМ НХС. В трехэлектродной системе электрод Ag/AgCl ("BAS", США) и платиновая фольга служили в качестве электрода сравнения и противоиэлектрода, соответственно. Рабочим электродом служила гибкая графитовая

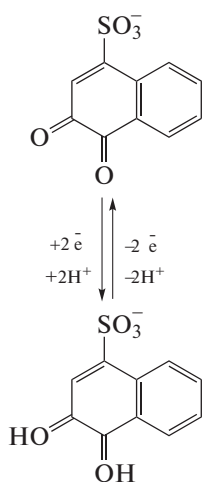


Рис. 1. Редокс-превращения НХС.

фольга ( $0.5 \times 2.0$  см) с нанесенным композитом ПЭДОТ-НХС/МУНТ (0.6 мг).

Для регистрации спектров электрохимического импеданса (СЭИ) использовали измерительный комплекс, состоящий из анализатора частотной характеристики Solartron 1255В и потенциостата Solartron 1287 (“АМТЕК®”, США). Измерения СЭИ проводили в ячейке с 3-х электродной конфигурацией в диапазоне частот от 100 кГц до 0.1 Гц с амплитудой сигнала 10 мВ. Спектры импеданса анализировали с помощью программного обеспечения ZView®.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Характеризация композита

В работе [29] было показано, что редокс активное соединение НХС обладает высокой электрохимической обратимостью на стеклоуглеродном электроде и стабильностью в кислых растворах. Схема редокс превращения НХС приведена на рис. 1. В настоящей работе мы использовали НХС одновременно в качестве допанта основной цепи

ПЭДОТ и редокс добавки в электролит. Был осуществлен ферментативный синтез композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ и проведено сравнение его электрохимических характеристик в водном растворе 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и редокс электролите 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 12.5$  мМ НХС.

На рис. 2 представлена схема лакказы-катализируемой полимеризации ЭДОТ. В результате ферментативного окисления диоксигородом молекулы ЭДОТ окисляются до катион-радикалов с последующей рекомбинацией и ростом полимерной цепи. Ферментативный синтез позволяет получать композит ПЭДОТ-НХС/МУНТ с улучшенными электрохимическими свойствами за счет формирования равномерного тонкого слоя ЭПП на поверхности нанотрубок. Для улучшения заряд-разрядных характеристик композита количество функционального полимера, не связанного с МУНТ, должно быть минимальным, чего трудно добиться традиционным химическим синтезом, поскольку полимеризация мономера происходит не только на поверхности МУНТ, но и в объеме реакционной среды.

Как видно из рис. 3, ПЭДОТ, допированный НХС, образует на поверхности обработанных кислотой МУНТ достаточно однородный и тонкий слой электропроводящего полимера. По сравнению с внешним диаметром МУНТ ( $\sim 10$  нм), диаметр ПЭДОТ-НХС/МУНТ увеличился до 22–25 нм. Морфология композита, улучшенная с использованием ферментативного подхода, имеет важное значение для стабильности композита при многократном циклировании потенциала в широком диапазоне.

На ИК-Фурье спектре композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ (рис. 4, спектр 1) наблюдаются характерные для ПЭДОТ полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}-\text{C}$  связей тиофенового кольца ( $1475$ ,  $1515$  и  $1540$   $\text{cm}^{-1}$ ), межкольцевых  $\text{C}-\text{C}$  связей ( $1388$   $\text{cm}^{-1}$ ), связи  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  этилендиокси кольца ( $1040$  и  $1138$   $\text{cm}^{-1}$ ) и связи  $\text{C}-\text{S}$  ( $683$ ,  $720$ ,  $825$  и  $915$   $\text{cm}^{-1}$ ) [30, 31]. Кроме того, на спектре композита присутствуют полосы в

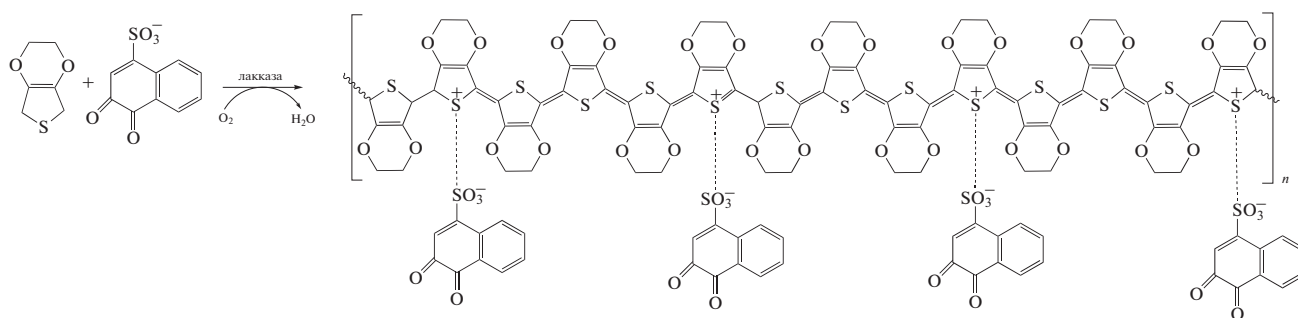


Рис. 2. Схема лакказы-катализируемой полимеризации ЭДОТ с использованием НХС в качестве допанта.

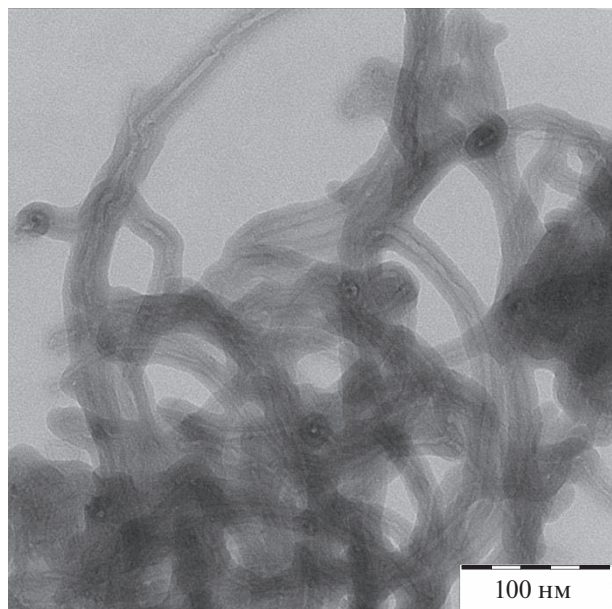


Рис. 3. ПЭМ изображение ферментативно синтезированного композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ.

диапазоне 510–670, 1150–1350 и 1560–1720  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям связей в молекуле НХС (рис. 4, спектр 2), что свидетельствует о связывании НХС с ПЭДОТ.

### 3.2. Электрохимические свойства композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ в 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ и в 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащей 12.5 мМ НХС

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) на композитном электроде ПЭДОТ-НХС/МУНТ в интервале потенциалов от  $-0.5$  до  $0.8$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) в растворах 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в редокс электролите (1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 12.5 мМ НХС) сопоставлены на рис. 5а. Видно, что в обоих электролитах на ЦВА присутствуют три пары окислительно-восстановительных пиков, положение потенциалов которых практически не изменяется при добавлении НХС в электролит. Учитывая, что плотность тока  $i$  на ЦВА и удельная емкость композита свя-

заны соотношением  $C_{\text{уд}} = \frac{\int idE}{vm\Delta E}$  (где  $v$  – скорость развертки потенциала,  $m$  – масса композита, а  $\Delta E$  – интервал потенциалов), из рис. 5а следует, что добавка НХС в электролит значительно увеличивает удельную емкость композитного электрода в интервале потенциалов от  $-0.1$  до  $0.8$  В. Редокс пики на ЦВА композита-НХС/МУНТ в растворе 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  более детально видны на рис. 5б для скорости развертки потенциала 10 мВ/с.

На рис. 6 приведены ЦВА в редокс электролите, записанные при различных скоростях развертки потенциала. Увеличение скорости изменения

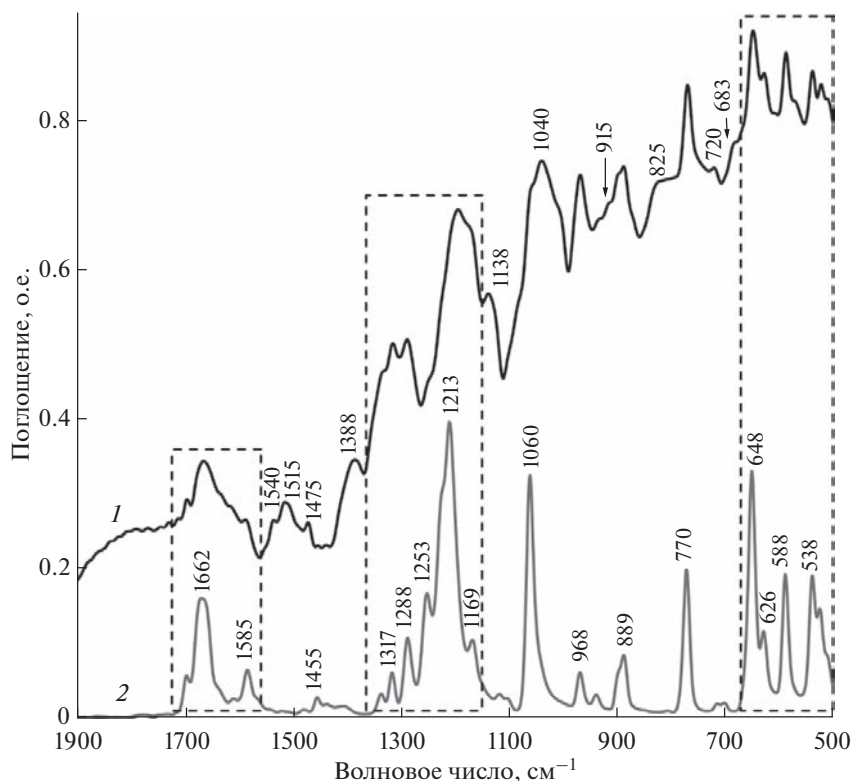


Рис. 4. ИК-Фурье спектры композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ (1) и редокс активного допанта НХС (2).

**Таблица 1.** Параметры эквивалентной схемы для композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ при потенциале 0.3 В

| Электролит                                       | $R_s$ , Ом | $R_{ct}$ , Ом | $C_{dl}$ , Ф | $W$ , Ом/с <sup>1/2</sup> | $CPE_T$ | $p$  |
|--------------------------------------------------|------------|---------------|--------------|---------------------------|---------|------|
| 1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 0.9        | 0.19          | 0.0006       | 2.6                       | 0.15    | 0.96 |
| 1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 12.5 мМ НХС | 0.92       | 0.05          | 0.0007       | 1.1                       | 0.37    | 0.96 |

потенциала сопровождается ростом токов в катодной и анодной областях. Пики катодного и анодного токов пары I укладываются на линейную зависимость от квадратного корня из скорости развертки потенциала (рис. 7), что характеризует, ограниченную диффузией, окислительно-восстановительную реакцию НХС на поверхности нанокомпозита. Токи пар II и III укладываются на линейную зависимость от скорости развертки потенциала (рис. 8). Токи пары II характеризуют редокс превращения молекул НХС прочно связанных с матрицей ПЭДОТ, что приводит к смещению потенциала редокс превращения НХС в катодную область по сравнению с редокс превращениями НХС в растворе. Токи пары III соответствуют окислению/восстановлению ПЭДОТ [32]. Из совокупности полученных результатов следует, что в редокс электролите общий прирост удельной емкости связан как с увеличением объемного накопления заряда за счет увеличения степени допирования ПЭДОТ, так и с приростом поверхностного накопления заряда за счет редокс реакции адсорбированных молекул НХС.

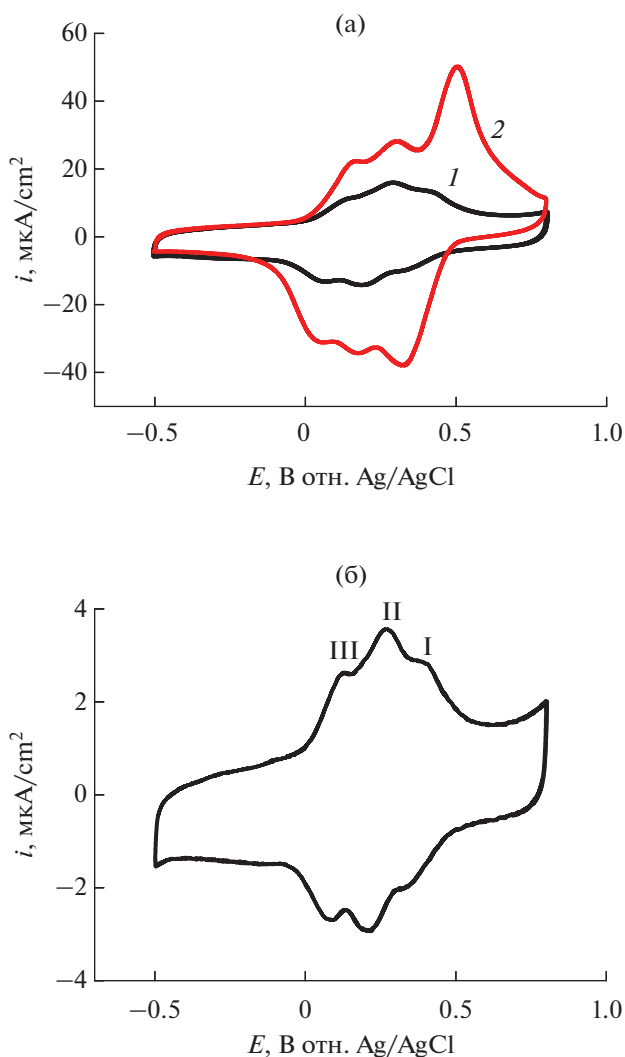
Удельная емкость композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ, рассчитанная при 10 мВ/с, в серной кислоте составляла 390 Ф/г, а в редокс электролите возрастала до 800 Ф/г.

Композит ПЭДОТ-НХС/МУНТ имел хорошую циклическую стабильность в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После 1000 циклов сканирования его удельная емкость уменьшалась менее, чем на 8% (рис. 9 кривая 1). При введении в электролит редокс-активной добавки (НХС) формальная емкость возрастала до 740 Ф/г (при 100 мВ/с). После 1000 циклов сканирования потенциала в области от -0.1 до 0.8 В при скорости 100 мВ/с удельная емкость композитного электрода, в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 12.5 мМ НХС увеличилась приблизительно на 9% (рис. 9 кривая 2). Таким образом, введение добавки НХС в электролит увеличило не только емкость, но и стабильность композитного электрода.

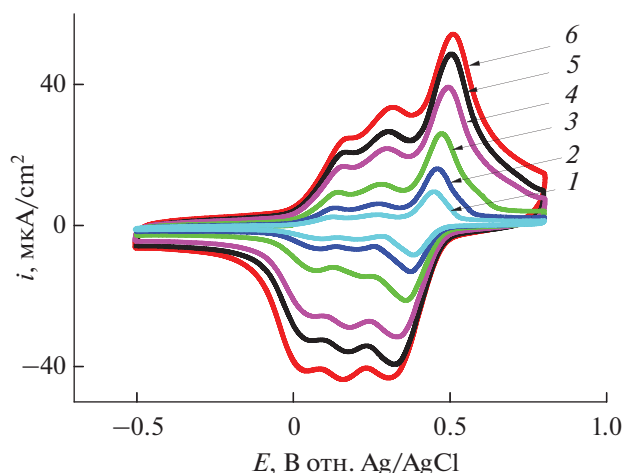
Электрохимическое поведение композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 12.5 мМ НХС было исследовано также при гальваностатическом режиме заряд/разряда (рис. 10). Видно, что композитный электрод можно заряжать и разряжать большими токами с кулоновской эффективностью близкой к 100%.

### 3.3. Изучение композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ методом спектроскопии электрохимического импеданса

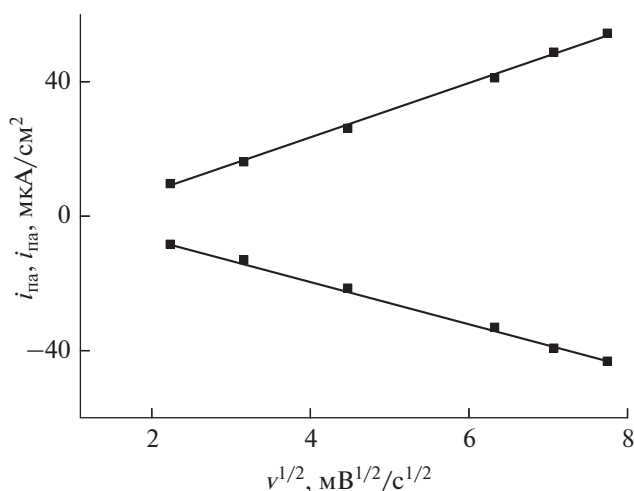
Характеристики композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ были также изучены методом спектроскопии электрохимического импеданса. Было исследова-



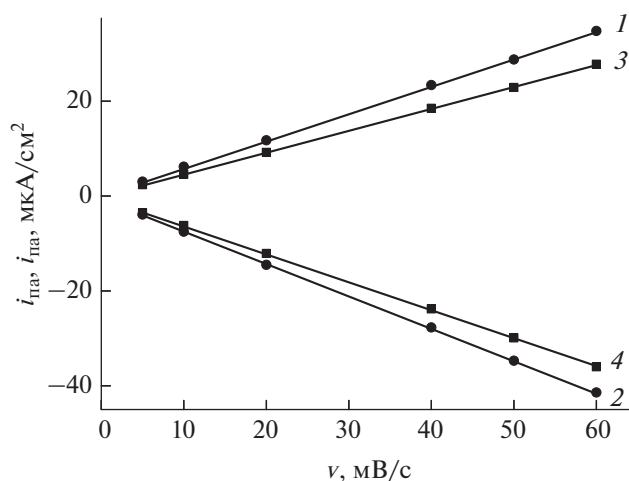
**Рис. 5.** (а) Сопоставление циклических вольтамперограмм композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ при скорости развертки 50 мВ/с в (1) 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (2) 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 12.5 мМ НХС. (б) Циклическая вольтамперограмма композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости развертки 10 мВ/с. Римскими цифрами указаны пары редокс пиков.



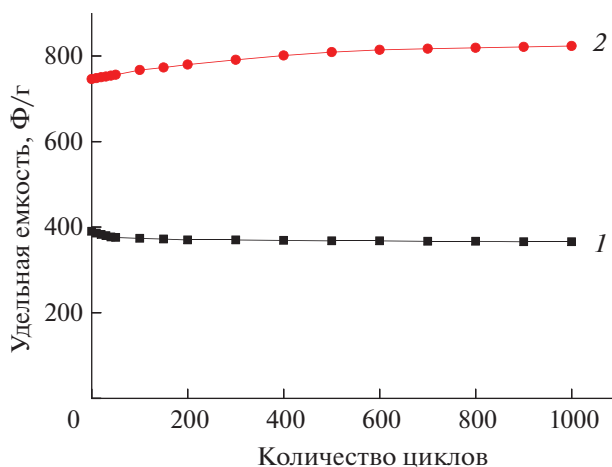
**Рис. 6.** ЦВА композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 12.5 мМ НХС при скоростях развертки потенциала (1) 5 мВ/с, (2) 10 мВ/с, (3) 20 мВ/с, (4) 40 мВ/с, (5) 50 мВ/с, (6) 60 мВ/с.



**Рис. 7.** Линейные соотношения между анодным и катодным токами пары I от корня квадратного скорости развертки потенциала.



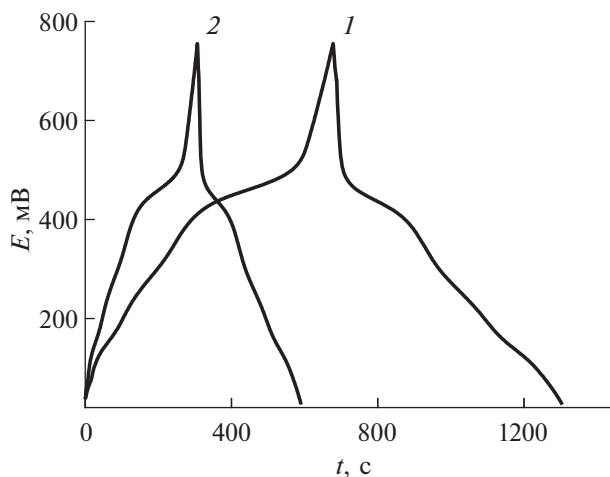
**Рис. 8.** Линейные соотношения между анодным и катодным токами пары II (1 и 2) и III (3 и 4) от скорости развертки потенциала.



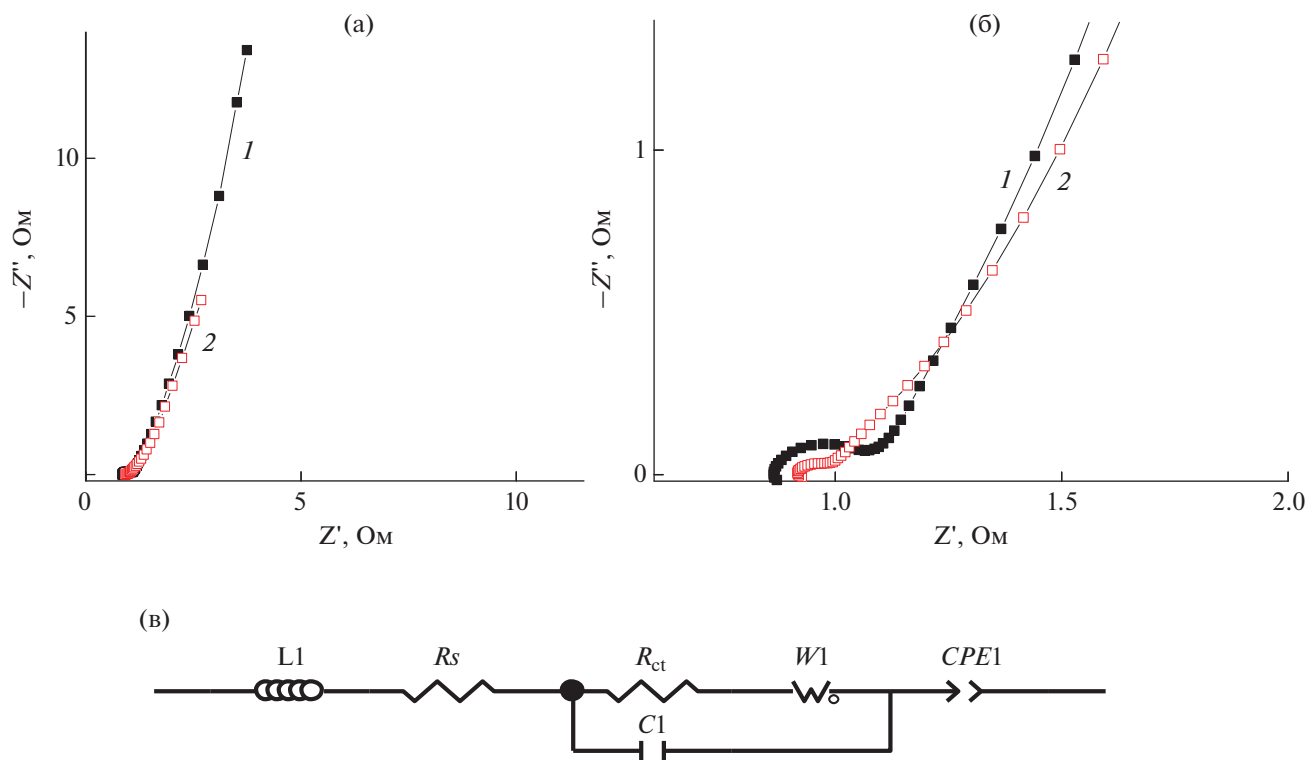
**Рис. 9.** Зависимость удельной емкости композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ от количества циклов в интервале потенциалов от  $-0.1$  до  $0.8$  В при скорости развертки потенциала  $100$  мВ/с: (1)  $1$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (2)  $1$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $12.5$  мМ НХС.

но влияние редокс активной добавки НХС на перенос ионов и электронов через границу раздела электрод/электролит, и на псевдоемкость композита. Спектры электрохимического импеданса композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ в  $1$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $1$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $12.5$  мМ НХС сопоставлены на рис. 11а. Область высоких и средних частот показана на рис. 11б более подробно. СЭИ имеют одиночный полукруг в области высоких частот, что может быть связано с окислительно-восстановительными реакциями композита, а наклонная линия в области низких частот, по-видимому, обусловлена псевдоемкостью полимерного слоя. Спектры электрохимического импеданса были проанали-

зированы с помощью модели эквивалентной схемы (рис. 11в), где  $R_s$  в основном определяется сопротивлением электролита, собственным сопротивлением активного материала и контактным сопротивлением на границе раздела электроактивный материал/токосъемник;  $C_{dl}$  и  $R_{ct}$  представляют собой емкость двойного слоя на границе электрод/электролит и сопротивление переносу заряда на электроде (сопротивление электрохимическим реакциям). Открытый элемент Варбурга  $W_0$  моделирует диффузию ионов в полимерном слое и характеризуется постоянной Варбурга ( $W$ ). Элемент постоянной фазы ( $CPE$ ) применяется



**Рис. 10.** Гальваностатический заряд разряд композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ токами (1)  $1 \text{ A}/\Gamma_{\text{комп}}$ , (2)  $2 \text{ A}/\Gamma_{\text{комп}}$ .



**Рис. 11.** Спектры электрохимического импеданса композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ (а, б) при потенциале 0.3 В: (1)  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , (2)  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 12.5 \text{ mM HXS}$ . Более узкая область частот (б). Эквивалентная схема (в).

для обозначения pseudocapacitance полимерного слоя.  $CPE$  определяется как:

$$Z_{CPE} = CPE_T(j\omega)^{-p},$$

где  $CPE_T$  и  $p$  — константы, не зависящие от частоты,  $\omega$  — угловая частота. Значения параметров эквивалентной схемы композитного электрода в 1

$\text{M H}_2\text{SO}_4$  и в  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 12.5 \text{ mM HXS}$  приведены в таблице.

Значения  $p$ , приведенные в табл. 1, указывают на емкостную природу элемента  $CPE$ . В  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 12.5 \text{ mM HXS}$  значения  $CPE_T$ , характеризующие pseudocapacitance слоя ПЭДОТ-НХС в 500 раз превышают  $C_{dl}$ . Таким образом, НХС вно-

сит основной вклад в емкость композита ПЭ-ДОТ-НХС/МУНТ. Видно, что введение редокс активной добавки НХС в электролит способствует росту псевдоемкости более чем в 2 раза. Из таблицы также видно, что в растворах 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 12.5 мМ НХС константа Варбурга  $W$  снизилась в 2.5 раза, а сопротивление переноса заряда  $R_{ct}$  снизилось в 4 раза, по сравнению с 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Таким образом, добавка НХС улучшает не только емкостные, но и мощностные характеристики композитного электрода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun K., Feng E., Peng H., Ma G. et al. // *Electrochimica Acta*. 2015. V. 158. № 10. P. 361–367.
2. Veerasubramani G.K., Krishnamoorthy K., Pazhamalai P., Kim S.J. // *Carbon*. 2016. V. 105. P. 638–648.
3. Meng W., Xia Y., Ma C., Du X. // *Polymers*. 2020. V. 12. № 10. P. 2303.
4. Wang X., Chandrabose R.S., Chun S.-E., Zhang T. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. № 36. P. 19978–19985.
5. Lota G., Fic K., Frackowiak E. // *Electrochemistry Communications*. 2011. V. 13. № 1. P. 38–41.
6. Sun S., Rao D., Zhai T., Liu Q. et al. // *Advanced Materials*. 2020. V. 32. № 43. P. 2005344.
7. Raja A., Selvakumar K., Swaminathan M., Kang M. // *Synthetic Metals*. 2021. V. 276. P. 116753.
8. Senthilkumar S.T., Selvan R.K., Ponpandian N., Melo J.S. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 27. P. 7913–7919.
9. Kasturi P.R., Harivignesh R., Lee Y.S., Selvan R.K. // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2020. V. 143. P. 109447.
10. Han W., Kong L.-B., Liu M.-C., Wang D. et al. // *Electrochimica Acta*. 2015. V. 186. P. 478–485.
11. Chun S.-E., Evanko B., Wang X., Vonlanthen D. et al. // *Nature Communications*. 2015. V. 6. P. 7818.
12. Chen W., Rakhi R.B., Alshareef H.N. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. № 10. P. 4134–4138.
13. Vonlanthen D., Lazarev P., See K.A., Wudl F. et al. // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. № 30. P. 5095–5100.
14. Wang T., Hu S., Wu D., Zhao W. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. № 19. P. 11839–11852.
15. Tian Y., Liu M., Che R., Xue R. et al. // *Journal of Power Sources*. 2016. V. 324. P. 334–341.
16. Sakita A.M.P., Ortega P.F.R., Silva G.G., Noce R.D. et al. // *Electrochimica Acta*. 2021. V. 390. P. 138803.
17. Wang Q., Nie Y.F., Chen X.Y., Xiao Z.H. et al. // *J. Power Sources*. 2016. V. 323. P. 8–16.
18. Sheng L., Fang D., Wang X., Tang J. et al. // *Chemical Engineering J.* 2020. V. 401. P. 126123.
19. Nasrin K., Gokulnath S., Karnan M., Subramani K. et al. // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. № 8. P. 6465–6482.
20. Li Y., Cao R., Song J., Liang L. et al. // *Materials Research Bulletin*. 2021. V. 139. P. 111249.
21. Xie H., Zhu Y., Wu Y., Wu Z. et al. // *Materials Research Bulletin*. 2014. V. 50. P. 303–306.
22. Otkhov G.V., Shumakovich G.P., Khlopova M.E., Vasil'eva I.S. et al. // *RSC Advanced*. 2016. V. 6. P. 60372–60375.
23. Kanth S., Narayanan P., Betty C.A., Rao R. et al. // *J. Applied Polymer Science*. 2021. V. 138. № 24. P. e50838.
24. Skunik-Nuckowska M., Lubera J., Raczką P., Mroźiewicz A.A., Dyjak S., Kulesza P.J. // *ChemElectroChem*. 2022. V. 9. No. 2. P. e202101222.
25. Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J.R. // *Advanced Materials*. 2000. V. 12. № 7. P. 481–494.
26. Горшина Е.С., Русинова Т.В., Бирюков В.В., Морозова О.В. и др. // *Прикл. биохимия и микробиология*, 2006. Т. 42. № 6. С. 558–563.
27. Shumakovich G.P., Kurova V., Vasil'eva I., Pankratov D. et al. // *J. Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2012. V. 77. P. 105–110.
28. Vasil'eva I.S., Shumakovich G.P., Khlopova M.E., Vasiliev R.B. et al. // *RSC Advances*. 2020. V. 10. P. 33010–33017.
29. Shumakovich G.P., Morozova O.V., Khlopova M.E., Vasil'eva I.S. et al. // *RSC Advanced*. 2017. V. 7. P. 34192–34196.
30. Kvamström C., Neugebauer H., Blomquist S., Ahonen H.J., Kankare J., Ivaska A. // *Electrochimica Acta*. 1999. V. 44. P. 2739–2750.
31. Uzuncar S., Ozdogan N., Ak M. // *Analytica Chimica Acta*. 2021. V. 11728. P. 338664.
32. Lota K., Khomenko V., Frackowiak E. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2004. V. 65. P. 295–301.