

Том 60, Номер 7

ISSN 0424-8570

Июль 2024



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

Российская академия наук

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

том 60 № 7 2024 Июль

Основан по инициативе А. Н. Фрумкина
в январе 1965 г.

Выходит 12 раз в год
ISSN: 0424-8570

Индекс журнала в каталоге Роспечати 39447

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
Академик РАН А.Ю. Цивадзе
Зам. главного редактора
В.Н. Андреев, М.А. Воротынцев
Ответственный секретарь
Е.В. Золотухина

Редакционная коллегия:

Я.Г. Авдеев, О.В. Бушкова, В.М. Волгин, О.Л. Грибкова, Г.А. Евтюгин, А.В. Иванишев, В.В. Кондратьев,
А.Г. Кривенко, В.В. Кузнецов, В.А. Курмаз, Н.В. Лысков, К.Н. Михельсон, А.Д. Модестов,
В.В. Никоненко, А.М. Скундин, Н.В. Смирнова, Д.Г. Яхваров

Международный комитет:

К. Аамтор (Париж, Франция), Е.В. Антипов (Москва, РФ), П. Атанасов (Ирвин, США),
Б.М. Графов (Москва, РФ), А.Д. Давыдов (Москва, РФ), Ю.А. Добровольский (Черноголовка, РФ),
Жун Чен (Nankai, Китай), Ю.П. Зайков (Екатеринбург, РФ), Дж. Инзельт (Будапешт, Венгрия),
Р.Дж. Комптон (Оксфорд, Англия), П.Й. Кулеша (Варшава, Польша), Д. Орбах (Бар-Илан, Израиль),
С. Сатиropулос (Тессалоники, Греция), Й. Ульstrup (Лингби, Дания), Х.М. Фелью (Аликанте, Испания),
А.Р. Хилман (Лестер, Англия), Ф. Шольц (Грайфсвальд, Германия), А.Б. Ярославцев (Москва, РФ)

Консультативный совет:

А.Г. Волков (Хантсвил, США), В.А. Гринберг (Москва, РФ), А. Куликовский (Юлих, Германия),
Т.Л. Кулова (Москва, РФ), С.А. Мартемьянов (Пуатье, Франция), А.И. Маршаков (Москва, РФ),
А. Пронь (Варшава, Польша), Г. Рагойша (Минск, Белоруссия), В.А. Сафонов (Москва, РФ),
Я. Стейскал (Прага, Чехия), Е.Е. Ферапонтова (Архус, Дания), В.В. Хартон (Авейро, Португалия)

Электронная почта редколлегии журнала “Электрохимия”: rjelectrochemistry@yandex.com

Адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31

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

Редакция журнала “Электрохимия”

e-mail: ftse@mail.ru

Зав. редакцией Т.С. Филастикова

Москва

ФГБУ «Издательство «Наука»

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 7, 2024

Электрохимическое восстановление диоксида углерода до формиата в сажем газодиффузионном электроде с оловянным катализатором

Г. А. Колягин, О. П. Таран 467

Характеристики силового суперконденсатора с электродами из композитной углеродной нанобумаги на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля

А. В. Крестинин, А. Б. Тарасенко, С. А. Кочанова, С. А. Кисленко 473

Отработка технологии изготовления электродов самозаряжающихся суперконденсаторов из углеродных нанотрубок

Н. В. Келлер, В. Н. Николкин, Д. С. Бутаков, А. А. Золотавин, А. А. Аскарова, В. Я. Хейнштейн 489

Прохождение диффузионно-миграционного тока через систему электрод/мембрана/раствор. Часть 1: эволюция в интервале коротких времен. Бинарный электролит (одинаковые подвижности)

М. А. Воротынцев, П. А. Задер 497

Влияние условий модификации окисленных углеродных нанотрубок на каталитическую активность и селективность в реакции восстановления кислорода до пероксида водорода

Н. В. Мальцева, С. И. Мосеев, М. В. Лебедева, Д. В. Козлов 512

Хроника

Юбилей кафедры электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Е. В. Стенина, В. А. Сафонов, Е. В. Антипов 527

CONTENTS

Vol. 60, No. 7, 2024

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate in Acetylene Black Gas Diffusion Electrode with a Tin Catalyst	
<i>G. A. Kolyagin, O. P. Taran</i>	467
Characteristics of Power Supercapacitor with Electrodes Made of Composite Carbon Nanopaper Based on Carbon Nanotubes and Resorcinol-formaldehyde Xerogel	
<i>A.V. Krestinin, A.B. Tarasenko, S.A. Kochanova, S.A. Kislenko</i>	473
Development of Technology for Manufacturing Electrodes for Self-charging Supercapacitors from Carbon Nanotubes	
<i>N. V. Keller, V. N. Nikolkin, D. S. Butakov, A. A. Zolotavin, A. A. Askarova, V. Y. Kheynstein</i>	489
Passage of Diffusion-migration Current Across Electrode/Membrane/Solution System. Part 1: Short-time Evolution. Binary Electrolyte (Equal Mobilities)	
<i>M. A. Vorotyntsev, P. A. Zader</i>	497
Influence of Conditions for Modification of Oxidized Carbon Nanotubes on the Catalytic Activity and Selectivity in the Oxygen Reduction Reaction to Hydrogen Peroxide	
<i>N. V. Maltseva, S. I. Moseenkov, M. V. Lebedeva, D. V. Kozlov</i>	512
Chronicle	
Anniversary of the Electrochemistry Department Chemistry Faculty of Lomonosov Moscow State University	
<i>E. V. Stenina, V. A. Safonov, E. V. Antipov</i>	527

УДК 541.138; 544.653.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДО ФОРМИАТА В САЖЕВОМ ГАЗОДИФФУЗИОННОМ ЭЛЕКТРОДЕ С ОЛОВЯННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

© 2024 г. Г. А. Колягин^{a, *}, О. П. Таран^{a, **}

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр СО РАН”, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: kolyagin@icct.ru

**e-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

После доработки 13.12.2023 г.

Принята к публикации 22.12.2023 г.

Проведено тестовое исследование гидрофобизированного газодиффузионного электрода с оловянным катализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу А437Э с целью выявления его потенциальных возможностей интенсификации процесса электровосстановления CO_2 до формиата в кислых и щелочных водных растворах. Были исследованы пористые электроды с содержанием фторопласта 40 мас. %, толщиной 0.5 мм, пористостью 60 об. % и содержанием олова ≈ 0.7 мг/см² относительно габаритной поверхности электрода. Показано, что на данном типе электродов возможно проводить электровосстановление CO_2 при плотности тока до 900 мА/см², при температурах 25–55°C с выходом формиата по току от 74 до 96%. При электролизе в течение 4 ч с плотностью тока 190 мА/см² получен раствор формиата калия с концентрацией 1.58 М. При этом наблюдалось увеличение емкости двойного электрического слоя от 7 до 17 мФ/см² и уменьшение выхода по току с 96 до 58%.

Ключевые слова: диоксид углерода, муравьиная кислота, формиат, электрокаталитическое восстановление, газодиффузионный электрод, ацетиленовая сажа, оловянный катализатор

DOI: 10.31857/S0424857024070019, EDN: PQMHUW

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CARBON DIOXIDE TO FORMATE IN ACETYLENE BLACK GAS DIFFUSION ELECTRODE WITH A TIN CATALYST

© 2024 г. G. A. Kolyagin^{a, *}, O. P. Taran^{a, **}

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center
“Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”, Akademgorodok, 50, building 24, Krasnoyarsk, 660036 Russia

*e-mail: kolyagin@icct.ru

**e-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Received October 3, 2023; revised December 13, 2023; accepted December 22, 2023

A test study of a hydrophobized gas diffusion electrode with a tin catalyst deposited on acetylene black A437E was carried out in order to identify its potential for intensifying the process of electroreduction of CO_2 to formate in acidic and alkaline aqueous solutions. Porous electrodes with a fluoroplastic content of 40 wt. %, thickness 0.5 mm, porosity 60 vol. % and tin content ≈ 0.7 mg/cm², relative to the overall surface of the electrode were studied. It has been shown that, on this type of electrodes, it is possible to carry out the electroreduction of CO_2 at a current density of up to 900 mA/cm², at temperatures of 25–55°C with a formate flow yield of 74 to 96%. Electrolysis for 4 hours with a current density of 190 mA/cm² resulted in a solution of potassium formate with a concentration of 1.58 M. In this case, an increase in the capacity of the double electrical layer was observed from 7 to 17 mF/cm² and a decrease in current efficiency from 96 to 58%.

Keywords: carbon dioxide, formic acid, formate, electrocatalytic reduction, gas diffusion electrode, acetylene black, tin catalyst

ВВЕДЕНИЕ

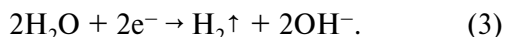
В настоящее время большое внимание уделяется разработке способов утилизации диоксида углерода, что связано с повышением его содержания в атмосфере земли и негативным влиянием на климат. Одним из таких способов может стать электрохимическое восстановление CO_2 до ценных продуктов с использованием возобновляемых источников энергии [1–3]. Перспективными продуктами восстановления CO_2 являются муравьиная кислота и ее соли. Восстановление CO_2 до муравьиной кислоты или формиата в щелочной среде протекает по реакции:



Кроме того, образуется незначительное количество CO :



Главным конкурирующим процессом является выделение водорода по реакции:



Формиат — это один из наиболее интересных продуктов с точки зрения обратимого накопления энергии, поскольку он стабилен, нетоксичен и не вызывает коррозии, а также может быть использован в электрохимических генераторах тока [2, 4]. Однако производство электроэнергии из формиата, полученного электрохимическим методом из CO_2 , не реализовано по ряду причин, в том числе из-за низкой концентрации получаемых растворов. В электрохимических генераторах тока используются водные растворы формиата с высокой концентрацией (≥ 1 М) [4]. Одними из факторов, определяющих невозможность получения растворов с такими концентрациями формиата, являются низкая эффективность массопереноса CO_2 в водной среде и, вследствие этого, небольшая скорость генерации целевого продукта [3].

В настоящее время электровосстановление CO_2 проводят в основном в пористых газодиффузионных электродах (ГДЭ) с высокоразвитой границей раздела: катализатор — водный электролит — CO_2 [1–3]. Использование этих электродов позволяет значительно увеличить площадь поверхности контакта газа с водным электролитом, уменьшить путь диффузии газа к смоченной электролитом поверхности электрода на

порядок и более. Соотношение работающей поверхности ГДЭ к его геометрическим размерам может быть больше на несколько порядков по сравнению с двумерными плоскими электродами. Такие электроды позволяют значительно интенсифицировать электрохимические процессы, протекающие с использованием реагентов, слаборастворимых в водных растворах. В качестве катализаторов используют металлы с высоким перенапряжением выделения водорода, например олово, свинец, индий, висмут.

Однако увеличение плотности тока не решает проблему получения растворов с высокой концентрацией формиата, так как в основном применяются проточные электролизеры, в которых катод и анод однократно пропускают через электролизер, что не позволяет накапливать формиат в катодите. В оригинальных публикациях редко упоминается величина концентрации формиата, так как обычно эти концентрации ниже 0.1 М и очень редко отмечается получение растворов с концентрацией выше этой величины. Например, в работах [2] и [5] получены растворы с концентрацией формиата 0.50 и 0.38 М соответственно.

Получение растворов с высокими концентрациями связано с рядом проблем. Так, выход по току (ВТ) формиата уменьшается с увеличением времени электролиза и повышением его концентрации в электролите [5, 6], что, в свою очередь, вызвано как деградацией самого катализатора в сильнощелочной среде, так и выпадением в ГДЭ карбонатов, которые сильно затрудняют массообмен в поровом объеме электрода [7, 8]. Для уменьшения влияния этих факторов предпринимаются попытки проводить электролиз при повышенной температуре (50°C) [5, 6]. Однако растворимость CO_2 в водных растворах уменьшается с увеличением температуры, поэтому все-таки большинство исследований по электровосстановлению CO_2 проводятся при комнатной температуре и ниже. Тем не менее, повышение температуры позволяет значительно повысить скорости диффузии, миграции, конвекции и самой реакции, а также увеличить растворимость карбонатов. Все эти факторы могут положительно влиять на результаты электролиза [5, 6]. С целью уменьшения скорости образования карбонатов проводятся исследования по применению кислых растворов электролитов, в которых образующиеся гидроксил-ионы нейтрализуются до воды [5, 9]. Уменьшение концентрации электролита также способствует уменьшению скорости образования карбонатов, но увеличиваются омические потери. Поэтому при высоких

плотностях тока следует использовать высококонцентрированные растворы.

Цель данной работы — провести тестирование приготовленного по оригинальной методике гидрофобизированного ГДЭ с оловянным катализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу А437Э, для выявления его потенциальных возможностей интенсификации процесса электровосстановления CO_2 и получения растворов с высокой концентрацией формиата в различных водных электролитах, традиционно используемых при электровосстановлении CO_2 . Подобные газодиффузионные сажевые электроды, но без дополнительного катализатора, показали высокую эффективность в процессе электросинтеза H_2O_2 из кислорода [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор, содержащий олово, готовили методом гомогенного осаждения $\text{Sn}(\text{OH})_x$ по методике, аналогичной приведенной в работах [5, 6]. В водную суспензию, содержащую 4.3 мас. % (9 г) ацетиленовой сажи А437Э (удельная поверхность по БЭТ — $94 \text{ м}^2/\text{г}$), добавляли 0.01 М раствор, содержащий 0.346 г SnCl_2 и 0.5 М раствор мочевины (6 г). Раствор нагревали до $90\text{--}100^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 4 ч при постоянном перемешивании. Далее суспензию выдерживали 15 ч при комнатной температуре, отфильтровывали, промывали водой, сушили при 110°C до постоянного веса и размалывали на ножевой мельнице.

Электродную массу готовили совместной коагуляцией порошка катализатора и суспензии политетрафторэтилена (фторопласт 4Д, ФТ) [10]. Полученную массу фильтровали, промывали водой, высушивали, размалывали и прогревали на воздухе при 250°C в течение 1 ч. Содержание ФТ в массе — 40 мас. %. Из этой массы в пресс-форме изготавливали гидрофобизированные газодиффузионные электроды (ГДЭ) в виде плоских дисков толщиной 0.5 мм, общей пористостью около 60 об. %. В середину электрода помещалась медная сетка толщиной 0.15 мм, покрытая оловом. Электроды спекали при 360°C в течение 15 мин в пресс-форме между пластинами из нержавеющей стали, под давлением $0.2 \text{ кг}/\text{см}^2$. Охлаждение электродов проводили на воздухе также под нагрузкой. Содержание гидрофобизированной массы в электроде — около $47 \text{ мг}/\text{см}^2$. Концентрация олова в катализаторе составила 2.34 мас. %, в электродной массе — 1.4 мас. % и в электродах $\approx 0.7 \text{ мг}/\text{см}^2$ габаритной поверхности.

Электрохимические эксперименты по восстановлению CO_2 проводили в гальваностатическом режиме в течение 15 мин в стеклянной ячейке-электролизере фильтр-прессного типа, изображенной на рис. 1. Длительный электролиз проводили в течение 4 ч. В газовую камеру подавали аргон или двуокись углерода под давлением 400 мм. водяного столба. Избыток газов отводился в атмосферу. Объем католита — 26 мл. Плотность тока электролиза рассчитывали на единицу видимой фронтальной поверхности (5 см^2). Потенциал электрода контролировали на его фронтальной стороне относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (ЭВЛ-1М1). При электролизе использовали растворы различного состава, выяснения их возможного влияния на синтез формиата на данном электроде. Выбор состава растворов сделан на основании вышеприведенных литературных данных, поскольку подобные растворы обычно применяются при электровосстановлении CO_2 .

Скорость выделения водорода повышается с уменьшением рН раствора, что отрицательно сказывается на ВТ формиата. Поэтому для установления влияния рН получаемого раствора формиата на его ВТ в качестве анолита и католита использовали растворы с различным значением рН. При проведении препаративного электролиза католит перемешивали, барботируя

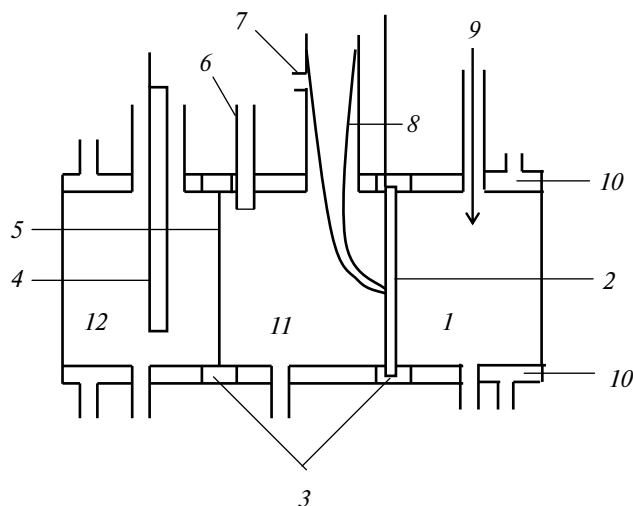


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки-электролизера. 1 — газовая камера, 2 — ГДЭ, 3 — фторопластовые обоймы, 4 — платиновый противозлектрод, 5 — катионообменная мембрана МФ-4СК-100, 6 — термометр, 7 — патрубок для отвода газообразных продуктов, 8 — капилляр Лuggина, 9 — подача CO_2 или инертного газа, 10 — термостатирующая рубашка, 11, 12 — катодная и анодная камеры.

его CO_2 со скоростью 45 мл/мин. Поляризационные кривые регистрировали при скорости развертки потенциала 4 мВ/с. Важную роль в скорости накопления формиата играет отношение геометрической площади электрода к объему католита: чем это значение больше, тем выше скорость накопления. Это соотношение в литературе варьируется в большом диапазоне, например 0.033 в [5] и 0.15 см^{-1} в [4]. В нашей работе эта величина составила 0.19 см^{-1} .

Для определения емкости двойного слоя регистрировали циклические вольт-амперные кривые в 0.5 М KHCO_3 в диапазоне 0.0 ... –0.14 В. Ток заряжения вычисляли как половину абсолютного значения тока при –0.075 В, находящегося между кривыми, полученными при прямой и обратной развертке потенциала. Далее по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости плотности тока заряжения от скорости изменения потенциала определяли емкость на единицу габаритной площади электрода.

Концентрацию формиата определяли стандартным методом обратного титрования перманганатом калия [11]. Выход по току рассчитывали по формуле:

$$\text{ВТ} = [(C \times V \times 53.6) / (M \times Q)] \times 100\%,$$

где ВТ – выход по току формиата (%), C – концентрация формиата в католите (г/л), V – объем католита (л), 53.6 – количество электричества, необходимое для получения одного моля формиата (А ч), M – молекулярная масса формиата (45 г), Q – количество электричества, пропущенного через электролизер (А ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для предварительного исследования каталитических свойств сажевого газодиффузионного электрода с оловянным катализатором регистрировали поляризационные кривые в атмосферах аргона и CO_2 . В качестве примера на рис. 2 приведены кривые в 0.5 М KHCO_3 . Подобные кривые были получены и во всех других использованных нами растворах. Восстановление CO_2 начинается примерно на 0.3 В раньше, чем восстановление катионов водорода, что свидетельствует о возможности получения формиата с высоким выходом по току. Результаты экспериментов по препаративному электролизу представлены в табл. 1.

Полученные данные (таблица) свидетельствуют о возможности проведения на данных электродах электросинтеза формиата в различных растворах при температурах от 25 до 55°C. В кислом

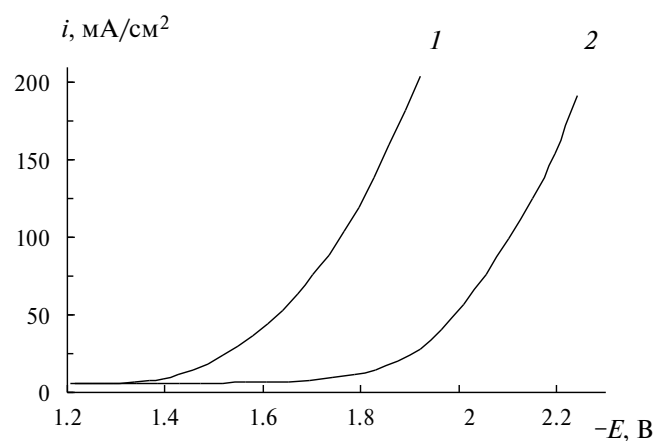


Рис. 2. Поляризационные кривые в 0.5 М KHCO_3 при 25°C в атмосферах: 1 – CO_2 ; 2 – аргона.

Таблица 1. Параметры экспериментов при электровосстановлении двуокиси углерода до формиата

№	Плотность тока, mA/cm^2	Католит, М	Анолит, М	t , °C	Потенциал, –В*	Выход по току, %
1	190	0.2 K_2SO_4 + H_2SO_4 до pH 3.5	0.5 K_2SO_4	50	1.81	70
2	190	0.5 K_2SO_4	1 H_2SO_4	50	1.83	70
3	100	2 K_2CO_3	0.25 K_2SO_4 + 2 КОН	30	1.60	92
4	190	0.5 KHCO_3	0.5 K_2CO_3	25	1.86	96
5	500	0.25 KHCO_3 + 0.25 K_2CO_3	1 H_2SO_4	45	1.93	88
6	800	2 М KHCO_3 + КОН до pH 10	4 КОН	50	2.26	82
7	900	2 М KHCO_3 + КОН до pH 10	4 КОН	55	2.31	74
8	190**	0.5 KHCO_3	0.25 K_2SO_4 + 2 КОН	30	1.67	58

*Потенциал электрода в конце эксперимента.

** Время электролиза 4 ч.

и нейтральном растворах выход по току оказывается ниже, чем в щелочных, вследствие меньшего перенапряжения выделения водорода.

В щелочных средах при повышении плотности тока от 100 до 800 мА/см² за 15 мин электролиза получены растворы формиата с концентрацией от 0.087 до 0.5 М. При увеличении плотности тока на 100 мА/см² концентрация формиата возрастает в среднем на ≈ 0.077 М. Скорость наработки формиата относительно габаритной поверхности электрода увеличивается от 1.3 до 9.4 мг/(см² мин). Парциальная плотность тока, идущего на образование формиата, увеличивается с 92 до 660 мА/см² с повышением общей плотности тока от 100 до 800 мА/см² и далее меняется незначительно вследствие уменьшения ВТ. Это, очевидно, вызвано достижением максимальной скорости подвода СО₂ к месту прохождения реакции и обусловлено внутренней структурой электрода. Потенциал электрода меняется от -1.60 до -2.31 В. Исследование влияния конкретных параметров процесса, а именно температуры, состава и концентрации электролита, величины рН, на поляризацию не проводилось.

Для исследования влияния времени электролиза на ВТ и нарабатываемую концентрацию формиата проводили электролиз в течение 4 ч (табл. 1, пример № 8, рис. 3). В течение электролиза для сохранения электропроводности в

анолит добавляли твердый КОН при достижении в нем $\text{pH} \leq 8$.

За 4 ч электролиза получен раствор формиата с концентрацией 1.58 М. При длительном электролизе наблюдается постепенное уменьшение ВТ от 96 до 58%. Причина этого явления — значительное увеличение со временем концентрации щелочи в электролитных порах, что, как отмечалось во введении, приводит к деградации катализатора и образованию твердых осадков карбонатов, осложняющих массоперенос в электроде, и, как правило, вызывает увеличение скорости выделения водорода. Кроме того, к повышению скорости выделения водорода приводит увеличение площади смоченной электролитом внутренней поверхности катализатора. Электролит блокирует поры и ограничивает доступ СО₂ к активным центрам электрокатализатора.

Увеличение площади смоченной электролитом поверхности можно установить по изменению тока заряжения двойного слоя [6, 7]. На рис. 4 приведены зависимости тока заряжения от скорости развертки потенциала, полученные перед экспериментом и после его окончания.

При пропускании через электрод 760 мА ч/см² за 4 ч происходит увеличение наклона прямых, но сохраняется их прямолинейность. Последнее указывает на неизменность омических потерь. Повышение наклона прямых свидетельствует об увеличении емкости двойного слоя от 7 до 17 мФ/см², что может указывать на увеличение площади смоченной электролитом внутренней

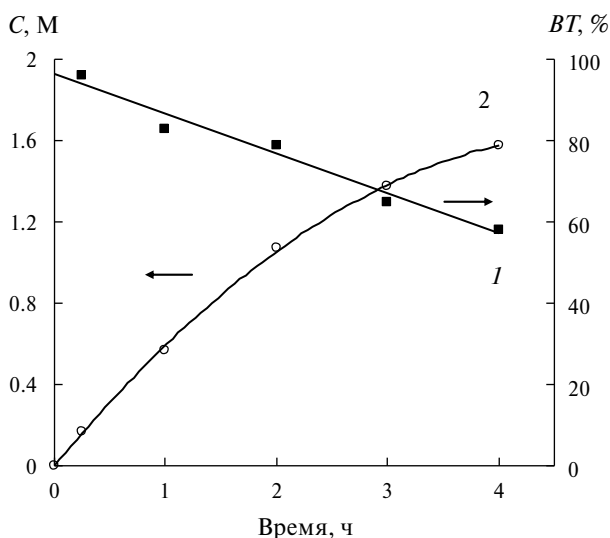


Рис. 3. Влияние времени электролиза на ВТ (1) и концентрацию формиата (2) в католите. Плотность тока — 190 мА/см². Условия эксперимента приведены в таблице 1.

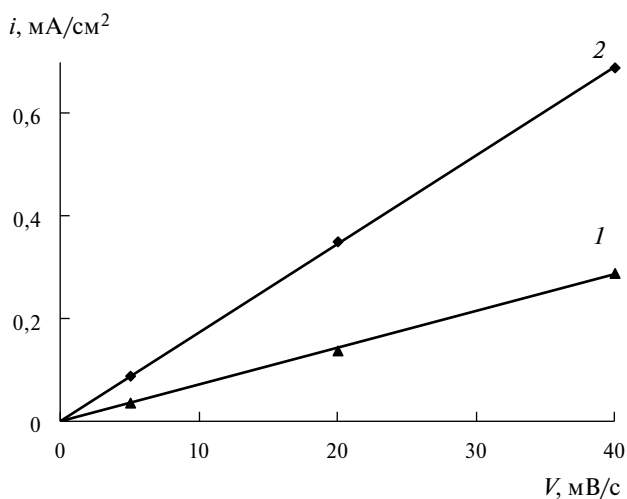


Рис. 4. Зависимость плотности тока заряжения двойного слоя от скорости развертки потенциала. 1 — в начале эксперимента, 2 — после 4 ч электролиза.

поверхности электрода и, из-за изменения удельной емкости компонентов электродной массы, на возможную деградацию катализатора [7].

Использование данных электродов по сравнению с электродами, изготовленными по аналогичной технологии в [9], но со свинцовым катализатором и другим методом нанесения его на носитель, позволяет значительно повысить показатели процесса электровосстановления CO_2 . Так, например, в щелочных растворах плотность тока увеличивается с 130 до 900 mA/cm^2 , максимальный выход по току – с 80 до 96%, нарабатываемая концентрация формиата – с 0.07 за 0.25 ч до 1.58 М за 4 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что на данном типе ГДЭ с оловянным катализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу А437Э, изготовленным по методике, описанной выше, возможно проведение процесса электросинтеза формиата из CO_2 при температурах до 55°C, с плотностью тока до 900 mA/cm^2 с ВТ 74–96% в водных электролитах различного состава.

Основным конкурирующим процессом является выделение водорода. Однако восстановление CO_2 начинается примерно на 0.3 В раньше, чем выделение водорода, что положительно влияет на ВТ формиата.

При электролизе в течение 4 ч с плотностью тока 190 mA/cm^2 и ВТ 58% получен щелочной раствор с концентрацией формиата калия, превышающей известные литературные результаты в системах с водными растворами, – 1.58 М.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Таран, О.П. Электродокаталитическое восстановление диоксида углерода до муравьиной кислоты на газодиффузионных электродах на основе Sn и Bi в водных средах (обзор). *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 443. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., and Taran, O.P., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid on Sn-
2. Xiang, H., Miller, H., A., Bellini, M., Christensen, H., Scott, K., Rasul, S., and Yu, E. H., Production of formate by CO_2 electrochemical reduction and its application in energy storage, *Sustainable Energy and Fuels*, 2020, vol. 4, p. 277.
3. Fernández-Caso, K., Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., and Irabien, A., Electroreduction of CO_2 : advances in the continuous production of formic acid and formate, *ACS Energy Lett.*, 2023, vol. 8, p. 1992.
4. Chatterjee, S., Dutta, I., Lum, Y., Lai, Z., and Huang, K.-W., Enabling storage and utilization of Low – carbon electricity: power to formic acid, *Energy Environmental Sci.*, 2021, vol. 14, p. 1194.
5. Obkopp, M., Lowe, A., Lobo, C. M. S., Baranyai, S., Khoza, T., Auinger, M., and Klemm, E., Producing formic acid at low pH values by electrochemical CO_2 reduction, *Journal of CO_2 Utilization*, 2022, vol. 56, p. 101823.
6. Löwe, A., Rieg, C., Hierlemann, T., Salas, N., Kopljar, D., Wagner, N., and Klemm, E., Influence of temperature on the performance of gas diffusion electrodes in the CO_2 reduction reaction, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, p. 4497.
7. Leonard, M. E., Clarke, L. E., Forner-Cuenca, A., Brown, S. M., and Brushett, F. R., Investigating Electrode Flooding in a Flowing Electrolyte, Gas-Fed Carbon Dioxide Electrolyzer, *ChemSusChem*, 2020, vol. 13, p. 400.
8. Daele, K.V., Mot, B. D., Pupo, M., Daems, N., Pant, D., Kortlever, R., and Breugelmans, T., Sn-based electrocatalyst stability: a crucial piece to the puzzle for the electrochemical CO_2 reduction toward formic acid, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, p. 4317.
9. Колягин, Г.А., Таран, О.П. Электрохимическое восстановление диоксида углерода до формиата в кислом электролите в сажевом газодиффузионном электроде со свинцовым катализатором. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 606. [Kolyagin, G.A. and Taran, O.P., Carbon dioxide electroreduction to formate in acid electrolytes in the acetylene black gas-diffusion electrode with lead catalyst, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 764.]
10. Колягин, Г.А., Корниенко, В.Л. Влияние содержания политетрафторэтилена в композиционных пористых углеродных материалах на их структурные и электрохимические характеристики на примере процесса восстановления кислорода до пероксида водорода. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 520. [Kolyagin, G.A. and Kornienko, V.L., The effect of polytetrafluoroethylene content in porous carbon materials on their structural and electrochemical characteristics by the example of oxygen reduction to hydrogen peroxide, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 485.]
11. Бауэр, К. *Анализ органических соединений*, М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 488 с. [Bauer, K., *Analysis of organic compounds* (in Russian), M.: Publ. house of foreign literature, 1953. 488 p.]

УДК 541.64+ 544.6+546.26+621.35

ХАРАКТЕРИСТИКИ СИЛОВОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ КОМПОЗИТНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОБУМАГИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО КСЕРОГЕЛЯ

© 2024 г. А. В. Крестинин^{а, *}, А. Б. Тарасенко^б, С. А. Кочанова^б, С. А. Кисленко^{б, **}

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^бОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*e-mail: kresti@icp.ac.ru

**e-mail: kislenko@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 29.09.2023 г.

После доработки 18.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Нанокompозит резорцин-формальдегидного ксерогеля и углеродных нанотрубок после карбонизации получен в виде композитной углеродной нанобумаги (**КУНБ**) толщиной 100–300 мкм, плотностью от 0.1 г/см³ до 0.5 г/см³ и электронной проводимостью более 10 См/см. Микропористую структуру нанобумаги формирует карбонизованный резорцин-формальдегидный ксерогель (**RF-ксерогель**), а мезопористую структуру образует каркас нанотрубок. Ранее были измерены характеристики электродов из нанобумаги в водном электролите 1 М Н₂SO₄, где была достигнута максимальная емкость 155 Ф/г (56 Ф/см³). Для работы с органическим электролитом разработана методика активации КУНБ гидроокисью калия. В настоящей работе измерены характеристики электродов из активированной нанобумаги (а-КУНБ) в органическом электролите – 1 М растворе в ацетонитриле тетрафторбората диметилпирролидиния (**DMPBF₄**). Достигнута емкость в этом электролите – 70 Ф/г (27 Ф/см³). По измерениям на лабораторной сборке симметричного суперконденсатора (**СК**) с электродами из КУНБ рассчитаны характеристики при работе СК в режиме импульсных переключений с эффективностью EF = 95%. В водном электролите 1 М Н₂SO₄ ($U_0 = 1.0$ В) удельная энергия составила $E_{0.95,SC} = 0.9$ Вт ч/л и удельная мощность $P_{0.95,SC} = 2.1$ кВт/л. В органическом электролите 1 М DMPBF₄/ацетонитрил ($U_0 = 2.7$ В) расчетные характеристики конденсатора составили: удельная энергия $E_{0.95,SC} = 3.8$ Вт ч/л и удельная мощность $P_{0.95,SC} = 2.0$ кВт/л. Проведено сравнение удельных характеристик силовых СК с электродами из активированной КУНБ и с наилучшими по своим показателям электродами из других углеродных материалов. При массовом производстве электроды из нанокompозита, по оценке, будут дешевле активированных углеродных микроволокон и существенно дешевле электродов из графена.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, углеродный ксерогель, нанокompозит, двойной электрический слой, силовой электрохимический конденсатор

DOI: 10.31857/S0424857024070021, **EDN:** PQMAEQ

CHARACTERISTICS OF POWER SUPERCAPACITOR WITH ELECTRODES MADE OF COMPOSITE CARBON NANOPAPER BASED ON CARBON NANOTUBES AND RESORCINOL-FORMALDEHYDE XEROGEL

© 2024 г. A. V. Krestinin^{a, *}, A. B. Tarasenko^b, S. A. Kochanova^b, S. A. Kislenko^{b, **}

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, RAS (FRC PCPMC RAS), Moscow oblast, Chernogolovka, 142432 Russia*

^b*United Institute of High Temperatures Russian Academy of Sciences (UIHT RAS) Moscow, Russia*

*e-mail: kresti@icp.ac.ru

**e-mail: kislenko@ihed.ras.ru

Received September 29, 2023; revised December 18, 2023; accepted December 26, 2023

The nanocomposite of a resorcinol-formaldehyde xerogel and carbon nanotubes after carbonation was obtained in the form of a composite carbon nanopaper (CCNP) with the thickness of 100–300 microns, the density from 0.1 g/cm³ to 0.5 g/cm³ and the electronic conductivity of more than 10 S/cm. The microporous structure of the nanopaper is formed by carbonized resorcinol-formaldehyde xerogel, and the mesoporous structure is formed by the nanotube framework. Previously, the characteristics of nanopaper electrodes in an aqueous electrolyte of 1 M H₂SO₄ were measured, where the maximum capacitance was 155 F/g (56 F/cm³). To work with an organic electrolyte, a method for activating CCNP with potassium hydroxide has been developed. In this paper the characteristics of electrodes made of activated nanopaper (a-CCNP) in an organic electrolyte 1 M 1,1-Dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate (DMPBF₄)/acetonitrile solution were measured. The capacitance in this electrolyte has been reached 70 F/g (27 F/cm³). According to measurements on a laboratory assembly of a symmetrical supercapacitor (SC) with electrodes made of CCNP, the characteristics are calculated when the SC operates in the mode of short pulse switching with an efficiency of EF = 95%. In an aqueous electrolyte of 1 M H₂SO₄ ($U_0 = 1.0$ V), the volumetric energy density was $E_{0.95,SC} = 0.9$ Wh/L and the volumetric power density was $P_{0.95,SC} = 2.1$ kW/L. In 1 M DMPBF₄/acetonitrile electrolyte ($U_0 = 2.7$ V), the design characteristics of the capacitor were: volumetric energy density $E_{0.95,SC} = 3.8$ Wh/L and volumetric power density $P_{0.95,SC} = 2.0$ kW/L. The specific characteristics of power SCs are compared with electrodes made of activated CCNP and of other carbon materials. In mass production, nanocomposite electrodes are estimated to be cheaper than activated carbon microfibers and significantly cheaper than graphene electrodes.

Keywords: carbon nanotubes, carbon xerogel, nanocomposite, double electric layer, power electrochemical capacitor

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические конденсаторы — или суперконденсаторы (СК) с двойным электрическим слоем (ДЭС) [1–8] — имеют наивысшие характеристики среди других электрохимических устройств запасаения электрической энергии по удельной мощности и количеству циклов заряда/разряда без потери емкости — до миллиона. В настоящее время 80% всех производимых в мире суперконденсаторов относится к этому типу [5]. Большое число современных исследований посвящено конструированию высокоэффективных углеродных электродов для этого типа устройств [9–15].

Из углеродных материалов наиболее широкое применение в коммерческих силовых СК получили порошки активированных углей (АУ). Однако электроды из АУ, изготовленные

методом прессования порошка, имеют два недостатка: (1) низкую электронную проводимость — $\sigma \sim 0.025\text{--}0.5$ См/см [9, 17] и (2) извилистую и очень неоднородную структуру мезопор, которая существенно ухудшает условия диффузии электролита к поверхности микропор в теле электрода. Следующий шаг в развитии технологии СК, как можно ожидать, состоит в переходе к изготовлению монолитного углеродного электрода с высокой удельной поверхностью и низким внутренним сопротивлением. Именно к такому типу электродов относятся электроды нового поколения [10–12, 14, 15, 18–20].

В настоящее время известно несколько способов изготовления монолитных углеродных электродов с высокой емкостью ДЭС: (i) активированные ткани или маты из углеродного микроволокна [4], (ii) пленки из массивов

ориентированных однослойных углеродных нанотрубок высокой чистоты [14], (iii) нанокомпозиты из углеродных нанотрубок (УНТ) и полимера после карбонизации [18, 19], (iv) пленки, приготовленные из восстановленного оксида графена [10, 11, 15, 20], (v) углеродные аэрогели [9].

Электроды из восстановленного оксида графена показали в настоящее время наилучшие характеристики по эффективности в СК. В общепринятой технологии способ изготовления электродов состоит из двух стадий. Вначале формируется сухой электрод и только потом он пропитывается электролитом. При изготовлении электрода из восстановленного оксида графена стадия сушки исключается. Дисперсия восстановленного оксида графена в водном растворе уплотняется фильтрацией до образования осадка на фильтре в виде гидрогеля с малой концентрацией графена, например 12 мг/см^3 [11]. Далее жидкость в гидрогеле заменяют электролитом или его смесью с легколетучим компонентом. Затем электрод формируется прессованием [11] или вакуумным испарением летучего компонента [10]. В результате получают электрод, в котором листы графена частично наложены друг на друга и разделены слоями электролита. Такая технология позволяет подгонять размер микропор в электроде под размер ионов электролита, что и обеспечило достижение исключительно высоких показателей таких электродов по удельной емкости ДЭС до $\sim 240 \text{ Ф/г}$ (170 Ф/см^3) в органическом электролите [10, 11]. Единственным препятствием использования электродов, изготовленных по такой технологии, является их цена (см. Заключение), которая пока существенно выше стоимости порошков активированных углей и активированной ткани из углеродных микроволокон.

Коммерческие силовые СК с электродами из активированной углеродной ткани в настоящее время производятся компанией MAXWELL Technologies Co. (<https://maxwell.com/>) и являются одними из лучших по удельным характеристикам на мировом рынке [7].

Возможной альтернативой монолитных электродов из активированной углеродной ткани является относительно дешевая композитная углеродная нанобумага (КУНБ), полученная карбонизацией нанокомпозита из коммерческих углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля (RF-ксерогеля). Технология ее изготовления, состав

и характеристики пористой структуры подробно описаны в работе [21]. В работе [22] были изучены электрохимические свойства этой бумаги и измерена ее емкость и эквивалентное последовательное сопротивление в водном электролите $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$. Приведенные в цитируемой работе циклические вольт-фарадные кривые показывают, что вклад редокс-реакций в электрохимическую емкость КУНБ пренебрежимо мал, что и было отмечено авторами работы. На основе этих данных, полученных на лабораторном прототипе симметричного СК, были рассчитаны характеристики силового СК. Как оказалось, по удельным характеристикам электроды из КУНБ в водном электролите незначительно уступают электродам из активированного восстановленного оксида графена. Однако в водном электролите из-за низкого рабочего напряжения даже электроды из графена проигрывают по удельным показателям коммерческим силовым суперконденсаторам с органическим электролитом. Чтобы преодолеть этот недостаток, была разработана технология активации КУНБ [21].

В настоящей работе в лабораторной сборке симметричного СК измерены характеристики электродов из активированной КУНБ (а-КУНБ) в органическом электролите. На основе этих измерений и опубликованных в литературе данных проведено сравнение удельных характеристик силовых СК с электродами из активированной КУНБ с наилучшими по своим показателям электродами из других углеродных материалов.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В работе использовались композитная углеродная нанобумага и активированная композитная углеродная нанобумага. Способы их изготовления были подробно описаны в [21] и вкратце состоят из следующего. Коммерческий продукт TUBALL[®] производства российской компании OCSiAl [23] был использован в качестве волокнистого каркаса композитной углеродной нанобумаги [24]. Этот продукт является первичным продуктом синтеза УНТ в газовой фазе с использованием плавающего катализатора. Продукт TUBALL[®] состоит из углеродных нанотрубок ($\sim 75 \text{ мас. \%}$), в основном однослойных, диаметром $1\text{--}3 \text{ нм}$ и длиной $1\text{--}5 \text{ мкм}$ с небольшой примесью тонких многослойных УНТ. В дополнение к УНТ продукт



Рис. 1. Типичный образец нанобумаги для электрохимических измерений.

TUBALL® содержит металлический катализатор до ~ 17 мас. % в виде наночастиц размером от единиц до десятков нанометров. Перед использованием продукт TUBALL® очищался от катализатора до остаточной зольности менее 2%. После очистки небольшое количество металла оставалось в продукте в виде твердого раствора металл/углерод в форме наночастиц, инкапсулированных в углеродную оболочку. По этой причине остаточный металл недоступен для воздействия электролита.

Для приготовления нанокompозита в водный раствор резорцина и формальдегида с добавкой катализатора Na_2CO_3 вводили некоторое количество УНТ и обрабатывали ультразвуковым концентратором. Далее конденсированную фазу осаждали на фильтре и осадок желировали для получения аквагеля. После этого пленку нанокompозита с аквагелем сушили под прессом до постоянного веса в сушильном шкафу. Карбонизацию УНТ/RF-ксерогель нанокompозита проводили в вакууме при 800°C в течение 1 ч. На рис. 1 показано фото типичного образца композитной углеродной нанобумаги. В зависимости от толщины и плотности механические свойства нанобумаги варьируются от эластичных и мягких, подобно бумаге, до жестко-упругих, подобно мембране.

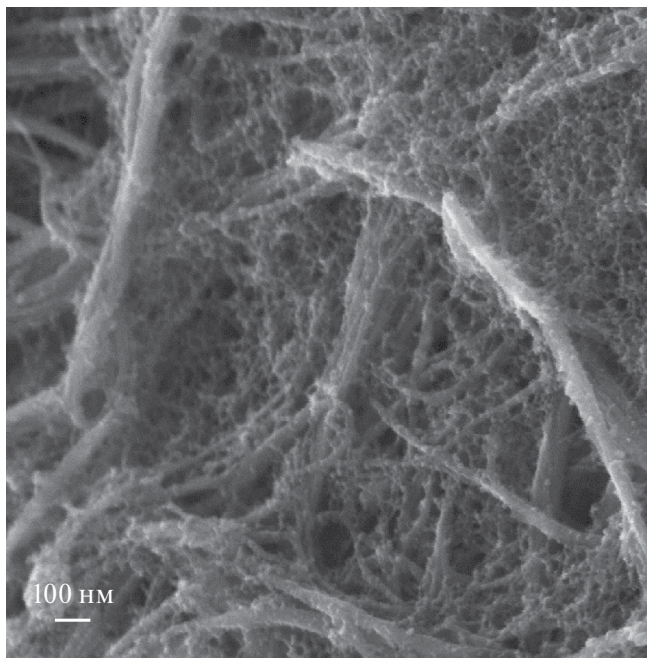


Рис. 2. Вид нанокompозита после карбонизации (СЭМ).

На рис. 2 показан вид нанокompозитной бумаги после карбонизации в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Углеродные нанотрубки покрыты сферическими глобулами карбонизованного резорцин-формальдегидного ксерогеля (С-ксерогеля). Межтрубное пространство также заполнено сеткой С-ксерогеля.

К сожалению, с электродами из КУНБ невозможно изготовить эффективный суперконденсатор с органическим электролитом. Причина состоит в том, что в КУНБ преобладают ультрамикропоры шириной 0.3–0.5 нм [25], которые доступны для образования ДЭС только в водных электролитах H_2SO_4 и KOH [26]. В органических электролитах более крупные по размеру ионы не проникают в ультрамикропоры КУНБ. В результате емкость ДЭС композитной нанобумаги оказывается недостаточно высокой, что было подтверждено в наших предварительных измерениях.

Для применения КУНБ в СК с органическими электролитами необходимо разработать способ расширения ультрамикропор в материале до 1 нм и более. Это было сделано путем активации КУНБ гидроокисью калия. Активация бумаги проводилась пропиткой углеродной нанобумаги в растворе KOH заданной концентрации и нагревом пропитанного образца нанобумаги в вакуумной печи до 800°C с выдержкой при этой температуре в течение часа. Подробно эта

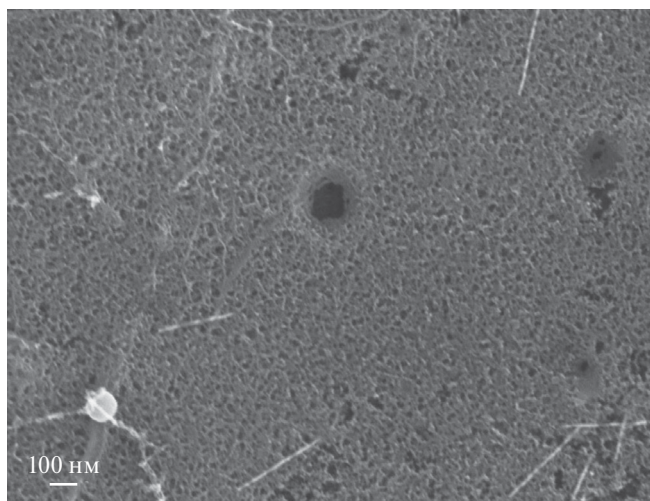


Рис. 3. СЭМ а-КУНБ. Обр. # 595–1. Степень активации $\Delta_{\text{CX}} = 15\%$.

методика описана в [21]. На рис. 3, 4 показаны снимки СЭМ-образцов активированной нанобумаги с различной степенью активации. Количественно степень активации оценивалась по величине потери массы С-ксерогеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление лабораторного прототипа симметричного СК и измерение электрохимических характеристик

Для изготовления лабораторного прототипа СК из нанобумаги вырезали два квадрата размером $2.5 \times 2.5 \text{ см}^2$. В качестве сепаратора использовали целлюлозную бумагу толщиной 80 мкм и токосъемники из алюминиевой фольги, покрытые смесью сажи и связующего для улучшения электрического контакта. Сборка лабораторной ячейки проводилась в атмосфере аргона. Образцы а-КУНБ перемещали в бокс через воздушный шлюз с вакуумным подогревом, в котором их выдерживали при температуре 250°C в течение 2 ч для удаления влаги.

Схематически конструкция ячейки суперконденсатора выглядела следующим образом. Между двумя электродами был помещен сепаратор, который имел больший размер, чтобы исключить короткое замыкание. Для герметизации ячейки использовалась ламинирующая пленка. Герметизация конструкции производилась с трех сторон.

Полученный карман заполняли избытком электролита из раствора 1 М DMPBF4 (тетрафторборат 1,1-диметилпирролидиния) в

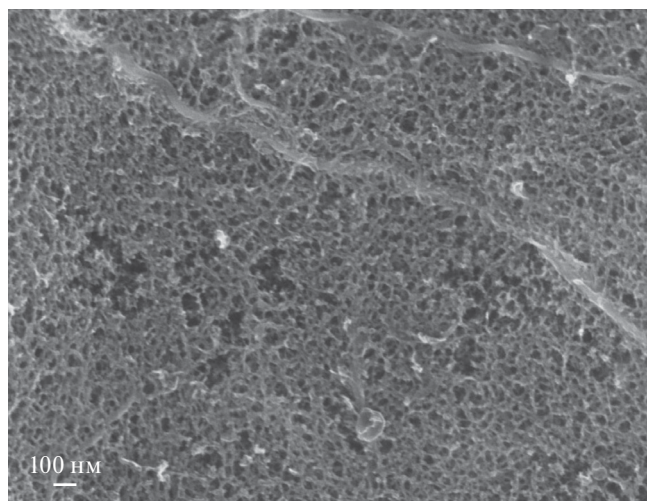


Рис. 4. СЭМ а-КУНБ. Обр. # 651–1. Степень активации $\Delta_{\text{CX}} = 41\%$.

ацетонитриле. Ячейка выдерживалась в закрытом виде в течение 1 ч для заполнения электролитом всего объема пор. После избыток электролита удалялся, и конструкция вакуумировалась и запаивалась с четвертой стороны. Все манипуляции проводились в сухом перчаточном боксе с системой газоочистки при влажности 0.1 ppm. Заявленное производителем содержание влаги в электролите — 5 ppm. Вскрытие заводской упаковки, хранение и дальнейшее применение электролита осуществляли в сухом боксе при влажности 0.1 ppm.

Во время измерений ячейку сжимали с помощью ручного гидравлического пресса между двумя металлическими пластинами до давления 3 атм. Для измерения емкости и внутреннего сопротивления использовался анализатор ХИТ АСК 2.5.10.2 (ООО «ЯРОСТАНМАШ»).

Емкость конденсатора измерялась гальваностатическим разрядом при постоянном токе, что наиболее близко соответствует условиям практического применения силовых суперконденсаторов [7], и рассчитывалась по следующей формуле:

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta U}, \quad (1)$$

где C — электрическая емкость конденсатора (Ф), ΔU — изменение напряжения на конденсаторе (В) за время Δt (с) от U_0 до $U_0/2$ без учета скачка напряжения в начале разряда [6], $I\Delta t$ — заряд, ушедший с конденсатора за время Δt при постоянном токе разряда I (А). Максимальное напряжение U_0 при разомкнутой цепи конденсатора для ионной жидкости принято равным $U_0 = 2.7 \text{ В}$.

Для стабилизации характеристик ячеек выполнялось три цикла заряда-разряда в диапазоне от 0 до U_0 при токе 10 мА (1.6 мА/см²); затем три цикла при токе 100 мА (16 мА/см²). Измерения производились в седьмом и восьмом циклах. Значения усреднялись.

По измеренной емкости симметричного конденсатора C рассчитывались массовая и объемная удельные емкости материала электрода:

$$C_{wt} = \frac{2C}{(m_C/2)}, \quad (2)$$

$$C_{vol} = C_{wt} \rho_{el}. \quad (3)$$

Где C_{wt} , C_{vol} — удельная массовая (Ф/г) и удельная объемная (Ф/см³) электрические емкости электродного материала, C — емкость симметричного конденсатора из двух электродов равной массы (Ф), m_C — масса двух электродов (г), ρ_{el} — плотность материала электрода (г/см³).

Эквивалентное последовательное сопротивление конденсатора R_C определялось измерением скачка напряжения при обрыве цепи на время 10 мс. Такие замеры проводились не менее 5 раз в течение цикла заряда-разряда. За измеренное значение сопротивления принималось среднее значение в цикле.

Для расчета характеристик конденсатора при работе в режиме многократного заряд/разрядного процесса с короткими импульсами и

с эффективностью более 95%, что требуется от коммерческих образцов СК [7], емкость конденсатора измерялась при токе разряда $I_C = I_{short}/40$, $I_{short} = U_0/R_C$ — ток короткого замыкания СК. Такое значение тока рекомендует IEC (International Electrotechnical Commission) [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Емкость электродов из активированной композитной углеродной нанобумаги в органическом электролите

На рис. 5 показана типичная заряд/разрядная кривая симметричного СК. Форма заряд/разрядной кривой указывают на постоянство емкости конденсатора.

На рис. 6 показана зависимость емкости ячеек от тока разряда для разных образцов исследуемой а-КУНБ. Наблюдается характерное падение емкости с ростом тока. При токе разряда $I_{short}/40$ (~40 мА/см²) емкость конденсатора уменьшается от предельно достижимой при малых токах разряда на 10–15% в зависимости от степени активации бумаги. В табл. 1 представлены результаты измерений характеристик электродов из а-КУНБ с разной степенью активации по измерениям в составе симметричного СК при токе заряд/разряда $I_{short}/40 \sim 40$ мА/см² (~6 А/г). На рис. 7 эти данные представлены в графической форме.

Обзор данных в табл. 1 показывает, что в тех случаях, когда измерялись характеристики

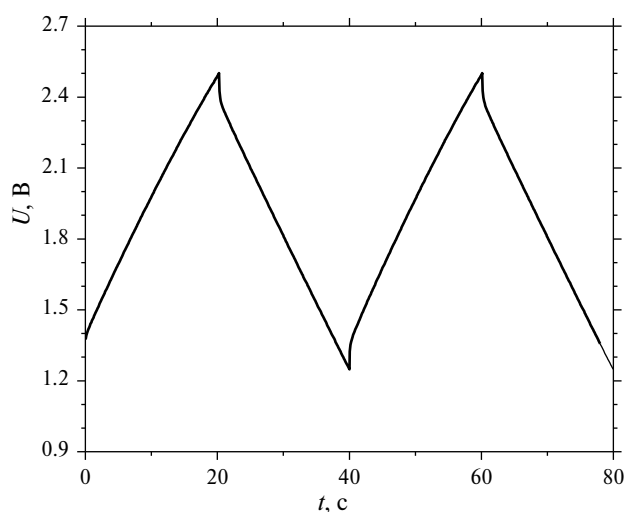


Рис. 5. Изменение напряжения на ячейке СК в цикле гальваностатического заряда-разряда при плотности тока $I = 24$ мА/см². Электроды изготовлены из КУНБ со степенью активации 13–16%.

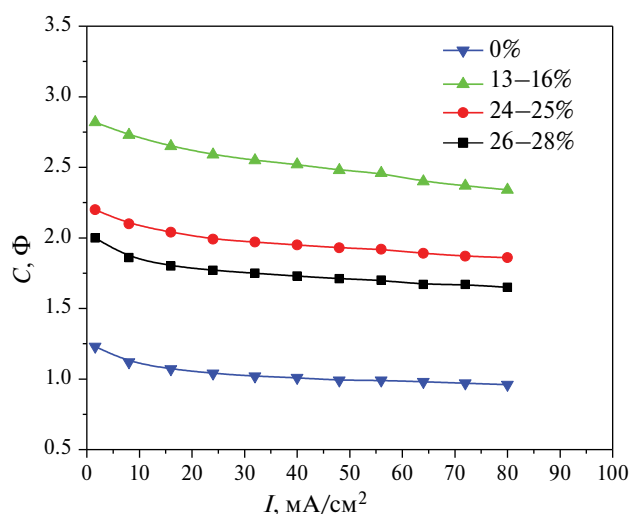


Рис. 6. Зависимость емкости конденсатора от силы тока для КУНБ с разной степенью активации. Обозначения в легенде на рисунке.

электродов из двух разных образцов, незначительно различающихся степенью активации в 2–3% (№ 2 и 3), их удельные величины емкости отличались в малых пределах. Это означает, что характеризация степени активации образца по убыли массы С-ксерогеля хорошо отражает изменение микроструктуры материала и емкость его ДЭС. При этом удельная массовая емкость ДЭС, C_{wt} увеличивалась при уменьшении плотности электрода. Это особенно заметно для электрода из неактивированной КУНБ (№ 1 табл. 1): величина C_{wt} для $\rho_{el} = 0.29$ г/см³ равна 57 Ф/г и для $\rho_{el} = 0.34$ г/см³ она уменьшается до 44 Ф/г. Влияние плотности образца на величину удельной массовой емкости ДЭС объясняется тем, что с увеличением концентрации ксерогеля падает площадь его поверхности, доступная для органического электролита. Это влияние плотности электрода на емкость ДЭС сохраняется и при малой степени активации образцов (№ 2, 3 табл. 1).

В работах [22, 21] выяснено, что емкость в водном электролите ДЭС электродов из КУНБ определяется вкладом С-ксерогеля, т.е. емкость ДЭС в отношении к массе С-ксерогеля $C_{CX,wt}$ остается приблизительно постоянной и

увеличивается с уменьшением плотности нанокompозита. В случае а-КУНБ видно, что емкость ДЭС, отнесенная к массе ксерогеля $C_{CX,wt}$, также возрастает при увеличении степени активации вплоть до $\Delta_{CX} \sim 20\%$ и при одинаковой степени активации она тем больше, чем меньше плотность нанокompозита, как уже отмечалось выше (см. № 1, 2 и 3 табл. 1). С дальнейшим ростом степени активации происходит падение величины $C_{CX,wt}$. Последующее ее увеличение до $C_{CX,wt} = 105$ Ф/г при большой потере массы ксерогеля $\Delta_{CX} \sim 42\%$ объясняется тем, что емкость а-КУНБ не уменьшается до нуля при полном удалении ксерогеля, $\Delta_{CX} = 100\%$, а стремится к достаточно большой емкости ДЭС, сформированного на каркасе из углеродных нанотрубок.

Из измерений удельной поверхности образцов а-КУНБ с разной степенью активации, выполненной в работе [21], следует, что наибольшее значение удельной емкости двойного электрического слоя C_{wt} можно ожидать для нанокompозита со степенью активации $\Delta_{CX} \sim 23\text{--}25\%$ и с высоким содержанием ксерогеля смолы $C_{CX} \sim 80\%$. Действительно, величина емкости C_{wt} остается

Таблица 1. Характеристики электродов а-КУНБ в электролите 1М DMPBF₄/ацетонитрил (Δ_{CX} – потеря массы С-ксерогеля на стадии активации, C_{CX} – процентное содержание С-ксерогеля в нанокompозите, h_{el} – толщина электродов)

№	Материал электрода	Δ_{CX} , %	h_{el} , мкм	ρ_{el} , г/см ³	C_{wt} , Ф/г	$C_{CX,wt}^a)$, Ф/г	C_{vol} , Ф/см ³	$R_A^{b)}$, Ом см ²
1.	#539–1, $C_{CX} = 78\%$	0	280	0.29	57	73	16.5	1.44
	#759–1, $C_{CX} = 79\%$		210	0.34	44	55	14.8	1.64
2.	#643–2, $C_{CX} = 80\%$	13–16	300	0.37	69.6	87	25.7	1.31
	#783–1, $C_{CX} = 80\%$		270	0.41	65.9	82	27.0	1.51
3.	#659–1, $C_{CX} = 78\%$	23–25	290	0.37	66	84	24.4	1.44
	#779–1, $C_{CX} = 80\%$		190	0.39	66.0	82	25.7	1.71
4.	#751–1, $C_{CX} = 80\%$	26–28	280	0.29	62	77	18.0	1.84
5.	#315–2, $C_{CX} = 56\%$	42	240	0.2	59	105	11.8	1.22
6.	MAXWELL, активированные углеродные микроволокна [7]	—	300	0.35	100	—	35	1.85
7.	Активированные углеродные нановолокна [26]	—	1000	0.19	87	—	16.5	9.1
8.	Holey graphene frameworks [11]	—	14	0.71	240	—	170	2.6
9.	Активированный уголь (порошок) BS7 [28]	—	120	0.56	84	—	47	1.44

^{a)} Емкость ДЭС на единицу массы С-ксерогеля.

^{b)} Эквивалентное последовательное сопротивление конденсатора.

близкой к максимальному значению 70 Ф/г в пределах изменения $\Delta_{\text{СХ}} = 16\text{--}25\%$.

Для высокой эффективности электрода в силовом СК с ДЭС более важной величиной, чем удельная массовая емкость, является удельная объемная емкость C_{vol} . Эта величина для образцов а-КУНБ достигает максимума в 26–27 Ф/см³ при степени активации $\Delta_{\text{СХ}} = 16\text{--}25\%$ и плотности электрода $\rho_{\text{el}} = 0.39\text{--}0.41$ г/см³. При дальнейшем увеличении степени активации удельная объемная емкость а-КУНБ резко падает из-за уменьшения удельной массовой емкости ДЭС и уменьшения плотности материала.

В области максимума $C_{\text{vol}} = 26\text{--}27$ Ф/см³ последовательное эквивалентное сопротивление СК с электродами из а-КУНБ R_{A} остается достаточно малым, не более 1.5 Ом см². При одинаковой степени активации образцов их эквивалентные последовательные сопротивления R_{A} увеличиваются с увеличением плотности материала (№ 1, 2, 3 табл. 1). Это означает, что вклад ионной составляющей в сопротивление электродов является определяющим, и дальнейшее увеличение плотности электрода с целью увеличения удельной объемной емкости C_{vol} неизбежно приведет к увеличению эквивалентного последовательного сопротивления и падению мощности суперконденсатора.

Для сравнения в табл. 1 (№ 6) приведены данные для монолитного электрода из активированных углеродных микроволокон компании MAXWELL. Как видим, электрод из а-КУНБ лишь слегка уступает электроду компании MAXWELL по достигнутой к настоящему времени удельной объемной емкости и имеет практически такое же эквивалентное последовательное сопротивление.

В работе [26] была предпринята попытка заменить углеродные микроволокна углеродными нановолокнами в монолитном электроде для СК. Углеродные нановолокна были получены путем прядения из полимерной смеси новолачной фенольной смолы и полиэтилена высокой плотности с последующей карбонизацией при температуре 800°C в течение 1 ч в атмосфере азота. Дополнительно нановолокна активировали щелочью КОН при температуре 750°C в течение 1 ч. Активированные нановолокна имели средний диаметр 142 нм и высокую удельную поверхность за счет образования микропор. Electrodes формировали в виде цилиндрических гранул диаметром

13 мм и толщиной 1 мм путем прессования при комнатной температуре смеси нановолокон с добавлением 10% поливинилиденфторида (PVDF) при давлении 2 т/см² в течение 2 мин. Удельная массовая емкость такого электрода в электролите 1 М Et₄NBF₄/ацетонитрил слегка больше емкости а-КУНБ (табл. 1). Однако электрод, изготовленный из активированных нановолокон, имеет очень низкую плотность — 0.19 г/см³, несмотря на высокое прикладываемое давление прессования. В результате удельная объемная емкость C_{vol} электрода, изготовленного из нановолокон, составила всего 16.5 Ф/см³ и остается значительно ниже, чем у активированных углеродных микроволокон и у а-КУНБ. Другим недостатком такого электрода является низкая электронная проводимость $\sigma = 0.4\text{--}0.7$ См/см.

Для сравнения в табл. 1 (№ 8) приведены характеристики электрода, изготовленного из активированного восстановленного оксида графена [11], который показал наилучшие удельные характеристики в силовом СК. Однако стоит отметить, что приемлемое значение эквивалентного последовательного сопротивления СК с такими электродами в 2.6 Ом см² может быть достигнуто только при использовании очень тонких электродов толщиной всего 14 мкм.

Для сравнения в табл. 1 (№ 9) также приведены характеристики СК с электродами, изготовленными из коммерческого порошка активированного угля BS7 [28]. Компания не раскрывает технологию производства этого материала. Данный пример интересен тем, что он показывает возможность достижения низкого значения эквивалентного последовательного сопротивления $R_{\text{A}} \sim 1.5$ Ом см² и одновременно высокого значения удельной объемной емкости $C_{\text{vol}} = 47$ Ф/см³ для прессованного электрода толщиной 120 мкм, изготовленного из порошка активированного угля. Это означает, что данный тип активированного угля, произведенный из оболочек кокосового ореха, кроме наличия микропор имеет структуру сквозных мезопор, что и обеспечивает низкое ионное сопротивление электрода. К сожалению, технология производства такого активированного угля делает его недостаточно устойчивым к циклированию, как будет показано ниже. По этой причине такие активированные угли не подходят для использования в силовых СК с ДЭС.

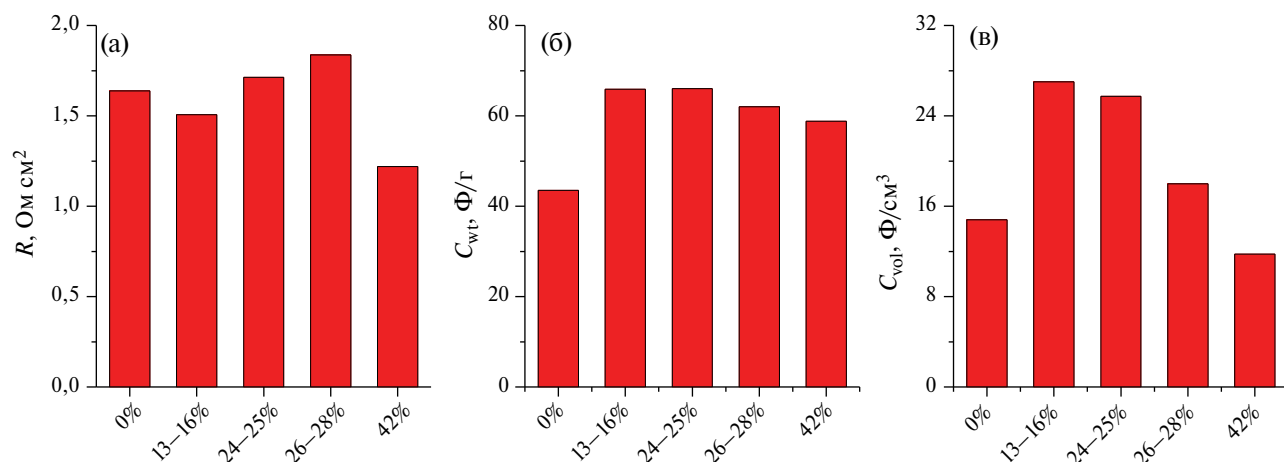


Рис. 7. Удельное сопротивление ячейки при токе разряда 80 мА/см² ($I_{short}/40 = 41$ мА [27]) (а), гравиметрическая (б) и объемная (в) емкость образцов электродов в зависимости от потери массы при активации.

Внутреннее сопротивление электродов из активированной композитной углеродной нанобумаги в органическом электролите

На рис. 7а показаны значения эквивалентного последовательно сопротивления СК с электродами из а-КУНБ, измеренные при токе разряда 80 мА/см². Выбранная величина тока соответствует с превышением рекомендованному в [27] значению величины тока для измерений параметров суперконденсатора при его использовании с эффективностью 95% в режиме заряд/разряда короткими импульсами. Чтобы оценить вклад контактов в общее сопротивление лабораторной ячейки, выполнено измерение сопротивления сухого электрода, зажатого между двумя токо-съемниками (рис. 8).

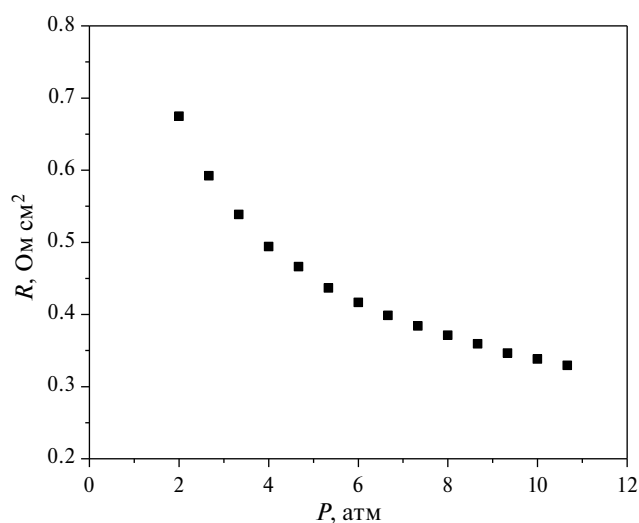


Рис. 8. Удельное сопротивление сухого электрода, зажатого между двумя токо-съемниками, в зависимости от давления сжатия.

При давлении сжатия $P \sim 3$ атм, при котором проводились измерения емкости СК, сопротивление сухого электрода и двух контактов с токо-съемником составило 0.54 Ом см². По измерениям четырехточечным методом удельное сопротивление образцов а-КУНБ было менее 0.1 Ом см². Другими словами, электрическое сопротивление двух электродов толщиной по 0.03 см в сборке СК не превышает 0.006 Ом см², и вкладом этой величины в полное сопротивление ячейки можно пренебречь. Таким образом, сопротивление контактов электродов с токо-съемниками составило ~ 0.54 Ом см², т. е. равно $\sim 35\%$ от полного эквивалентного последовательного сопротивления ячейки $R_A \sim 1.5$ Ом см². В коммерческих суперконденсаторах приемлемым значением для контактного сопротивления является величина 0.1 Ом см² [4].

Стабильность работы электродов из активированной композитной углеродной нанобумаги в органическом электролите

На рис. 9 представлены ресурсные испытания циклическим разрядом при токе $I_{short}/40$ [27] электродов из а-КУНБ и активированного угля BS7. Основное падение емкости электродов из а-КУНБ наблюдается в течение первых 1000 циклов (на $\sim 20\%$), и далее емкость остается почти постоянной. Напротив, у активированного угля BS7 электрохимическая емкость после резкого спада в течение первых 1000 циклов и далее продолжает линейно уменьшаться с увеличением количества циклов испытания, что делает этот уголь непригодным для применения в СК с ДЭС.

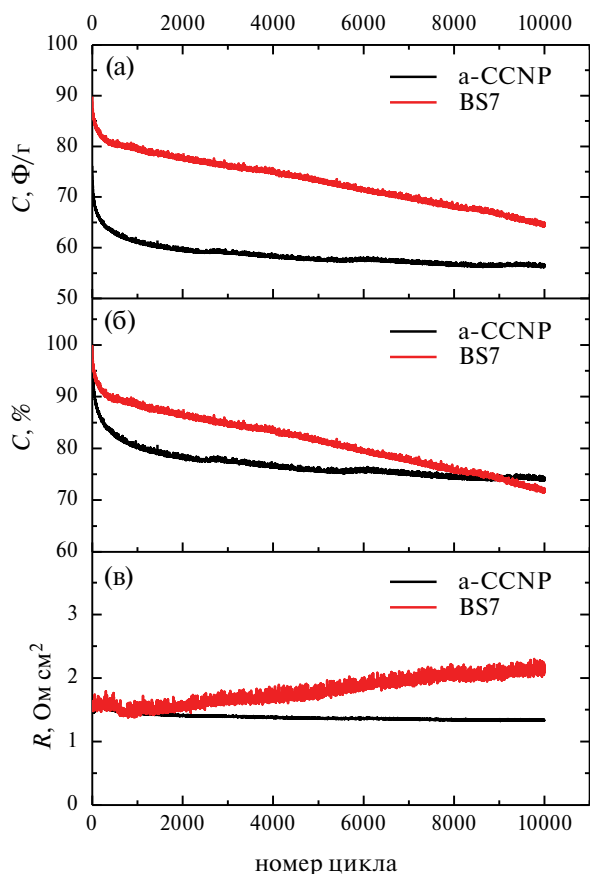


Рис. 9. (а) Изменение удельной емкости в Ф/г активированного угля BS7 и а-КУНБ ($\Delta_{\text{сх}} = 23\text{--}25\%$) в процессе циклирования. (б) Изменение удельной емкости в процентах от начального значения в процессе циклирования. (в) Изменение эквивалентного последовательного сопротивления ячейки в процессе циклирования.

Анализ процесса “старения” углеродных электродов в органических электролитах показал [29, 30], что падение электрохимической емкости связано с наличием на электроде поверхностных функциональных групп кислотного типа. Стабильность работы электрода существенно возрастает только при содержании таких групп менее 5%.

*Эффективность электродов
из активированной композитной углеродной
нанобумаги в силовых суперконденсаторах*

Коммерческие суперконденсаторы большой емкости ($\sim 2000\text{--}5000$ Ф), работающие с эффективностью 95% в режиме многократных коротких импульсов заряда/разряда, сравнивают по двум основным характеристикам: (i) по запасу энергии на единицу объема, которую они могут отдавать в нагрузку, $E_{0.95}$ (Вт ч/л) и (ii)

по мощности на единицу объема $P_{0.95}$ (кВт/л). Удобство применения объемных удельных показателей состоит в том, что их легко рассчитать для лабораторного прототипа конденсатора. Кроме этого, удельный вес коммерческих суперконденсаторов с ДЭС лежит в узком диапазоне значений $1.3\text{--}1.4$ г/см³ [7]. Это позволяет легко пересчитать объемные удельные характеристики в весовые и обратно.

Надежный прогноз характеристик СК на ДЭС можно получить по измерениям на лабораторном образце симметричного конденсатора, максимально приближенном по конструкции к коммерческому СК. При этом необходимо использовать методики измерений, разработанные для коммерческих СК [2, 6, 7, 27]. В лучших научных публикациях по углеродным материалам для СК [10, 31, 16, 11, 20, 12, 15], как правило, испытания проводятся в соответствии с общепринятой методикой испытаний [2, 6, 7]. Расчет параметров ячейки симметричного СК можно провести по схеме, представленной в ПРИЛОЖЕНИИ.

Для целей сравнения электродов из различных материалов были проведены расчеты удельных характеристик силовых СК по единой методике на основе данных, представленных в публикациях и полученных для лабораторных образцов СК, если таких данных было достаточно для расчета. Эти результаты показаны в табл. 2. Принятые в расчете исходные параметры и детали вычислений представлены в **Дополнительных материалах** к статье. Для сравнения в табл. 2 (№ 1) даны также характеристики коммерческого СК фирмы MAXWELL с электродами из активированной углеткани и с органическим электролитом [7]. Для корректного сравнения углеродных материалов по удельной эффективности во всех случаях в органическом электролите принято номинальное напряжение $U_0 = 2.7$ В.

При расчете удельных показателей на единицу объема ячейки симметричного СК легко обнаруживается низкая эффективность электродов, имеющих высокую удельную емкость на единицу массы и одновременно очень низкую массовую плотность (такие примеры не включены в таблицу). Также становится очевидной низкая эффективность очень тонких электродов, которые приходится применять в случае высокого последовательного эквивалентного сопротивления ячейки. На оба этих факта неоднократно указывалось в литературе [2].

Как видно из табл. 2, даже лучшие образцы углеродных материалов в СК с водным электролитом (табл. 2, № 2–4) не могут достичь показателей по удельной емкости энергии, которые имеют коммерческие СК с органическим электролитом (табл. 2, № 1). Заметим, что характеристики СК с электродами из КУНБ в водном электролите (табл. 2, № 2): $E_{0.95,SC} = 0.9$ Вт час/л, $P_{0.95,SC} = 2.1$ кВт/л лишь слегка уступают по удельным показателям СК с электродами из восстановленного оксида графена [11]: $E_{0.95,SC} = 1.23$ Вт час/л, $P_{0.95,SC} = 4.8$ кВт/л.

Обзор данных в табл. 2 показывает также, что удельная электрическая емкость ДЭС электрода не является единственным параметром, определяющим эффективность силового СК.

Например, в [10] (табл. 2, № 5) в электролите 1М EMIMBF₄/ацетонитрил материал электрода имеет очень высокую удельную объемную электрическую емкость $C_{vol} = 175$ Ф/см³, но СК с такими электродами по своим удельным характеристикам: $P_{0.95,SC} = 2.3$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 6.1$ Вт ч/л уступает суперконденсатору из работы [12] (табл. 2, № 7): $P_{0.95,SC} = 2.1$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 8$ Вт ч/л, в котором использован материал с объемной емкостью почти в 3 раза ниже: $C_{vol} = 60$ Ф/см³. Причина этого факта состоит в том, что высокую объемную емкость материала можно получить только на микропористой структуре углерода с высокой плотностью, а такая структура электрода приводит к высокому ионному сопротивлению и значительному падению удельной мощности СК.

Таблица 2. Сравнение лучших образцов электродов из углеродных материалов в симметричных СК с ДЭС в органических ($U_0 = 2.7$ В) и водных электролитах ($U_0 = 1.0$ В) (измерения в лабораторных сборках СК, детали расчетов приведены в Supporting materials)

№	Материал электрода	U_0 , В	h_{el} , мм	ρ_{el} , г/см ³	$C_{vol}^{a)}$, Ф/см ³	R_A , Ом см ²	$\tau_C^{b)}$, с	$f_{el}^{b)}$	$P_{max,SC}^{r)}$, кВт/л	$P_{0.95,SC}^{a)}$, кВт/л	$E_{0.95,SC}^{c)}$, Вт ч/л
1.	Maxwell, activated carbon microfibers [7]	2.7	0.3	0.35	34	2.11	1.08	0.8	11.49	1.29	5.46
2.	Электрод из КУНБ, 1 М H ₂ SO ₄ , [22]	1.0	0.26	0.36	48	0.2	0.124	0.78	18.75	2.1	0.9
3.	6М KOH, Holey graphene frameworks, [11]	1.0	0.014	0.71	177	0.6	0.072	0.29	43.1	4.8	1.23
4.	1 М H ₂ SO ₄ /H ₂ O, Liquid electrolyte-mediated chemically converted graphene (EM-CCG), [10]	1.0	0.075	1.33	170	2.5	1.6	0.71	4.7	0.5	2.9
5.	1 М EMIMBF ₄ /AN, Liquid electrolyte-mediated chemically converted graphene (EM-CCG), [10]	2.7	0.008	1.25	175	11	0.77	0.2	20.7	2.3	6.1
6.	1 М EMIMBF ₄ /AN, Holey graphene frameworks, [11]	2.7	0.014	0.71	170	2.6	0.31	0.29	72.6	8.1	8.6
		2.7	0.14	0.71	177	3.6	4.46	0.8	14.5	1.6	24.8
7.	1 М BMIMBF ₄ /AN, a-MEGO, [12]	2.7	0.11	0.36	60	3.3	1.09	0.76	19	2.1	8
8.	a-КУНБ, 1 М DMPBF ₄ /AN, наша работа	2.7	0.27	0.41	27	1.51	0.55	0.8	18	2.0	3.8

a) Емкость материала электродов, измеренная при токе разряда, соответствующим мощности разряда $P_{0.95}$.

b) $\tau_C = R_C C = R_A C_A$ — постоянная времени конденсатора, R_A , C_A — сопротивление и емкость конденсатора на единицу площади сепаратора.

b) $f_{el} = \frac{2h_{el}}{2h_{el} + h_{sep} + 2h_{curr}}$ — относительная доля материала электродов в лабораторном образце симметричного СК, h_{el} , h_{sep} , h_{curr} — толщина электрода, сепаратора и токосъемника соответственно.

r) $P_{max,SC}$ — максимальная мощность конденсатора, приведенная на единицу объема сборки.

a) $P_{0.95,SC}$ — мощность конденсатора при работе в импульсном режиме с эффективностью >95%, приведенная на единицу объема сборки.

c) $E_{0.95,SC}$ — энергия, отдаваемая конденсатором при работе в импульсном режиме с эффективностью >95%, приведенная на единицу объема сборки.

В случае применения силовых СК для рекуперации энергии в электромобилях необходимо иметь постоянную времени конденсатора τ_C меньше 1 с [4]. Это требуется для того, чтобы обеспечить заряд/разряд конденсатора за короткое время торможения/разгона электромобиля, которое типично составляет менее 10 с. По этой причине, например, СК из работы [11] (табл. 2, № 6) с толстым электродом $h_{el} = 140$ мкм и $\tau_C = 4.46$ с оказывается не оптимальным для работы в таком режиме из-за большой постоянной времени, чтобы полностью реализовать за короткое время разряда очень высокий запас энергии конденсатора $E_{0.95,SC} = 24.8$ Вт ч/л.

Таким образом, наилучшими из известных в настоящее время электродов для силового СК, ориентированного на работу в электромобилях, можно считать электроды из перфорированного восстановленного оксида графена, предложенные в работе [11] (табл. 2, № 6, $h_{el} = 14$ мкм), с такими удельными характеристиками (при номинальном напряжении $U_0 = 2.7$ В): $P_{0.95,SC} = 8.1$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 8.6$ Вт ч/л. Эти характеристики заметно превышают характеристики суперконденсаторов с электродами из порошка активированных углей и активированной углеродной ткани. Единственным барьером для широкого применения электродов из восстановленного оксида графена является их цена. Этот материал стоит на рынке ~\$15/г (по результатам поиска в Интернете). При активации неизбежны потери материала, что дополнительно увеличивает стоимость конечного продукта. По этой причине в ближайшем будущем не стоит ожидать массового применения активированного восстановленного оксида графена в СК для рекуперации энергии в электромобилях.

Самый дешевый из углеродных материалов для СК — активированный уголь (<\$10/кг) — в настоящее время широко используется и будет в дальнейшем применяться в силовых СК везде, где нет ограничений на объемные и массовые параметры устройства, например в стационарных установках для сглаживания пульсаций напряжения, в силовых СК для запуска тепловозов, грузовых машин большой грузоподъемности, для рекуперации энергии портовых кранов и пр. Однако из-за низкой удельной мощности СК с электродами из АУ (<1 кВт/л) установка рекуперации энергии в легковом электромобиле занимает слишком большой объем, что не соответствует потребительским качествам современного электромобиля и

требует замены на более компактные, пусть и более дорогие, СК.

Таким образом, можно считать, что практическим ориентиром при разработке новых материалов для силового СК в легковых электромобилях являются показатели суперконденсаторов компании MAXWELL (табл. 2, № 1): $P_{0.95,SC} = 1.29$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 5.46$ Вт ч/л. Электроды из а-КУНБ приближаются к этим величинам (табл. 2, № 8): $P_{0.95,SC} = 2.0$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 3.8$ Вт ч/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании углеродных материалов в силовых СК с ДЭС для достижения высоких удельных характеристик одновременно по мощности и емкости энергии конденсатора необходим баланс между удельной емкостью электрода C_{vol} (Ф/см³) и ионной электропроводностью электрода, которая, как правило, заметно ниже электронной проводимости углеродного материала. Первая характеристика требует увеличения плотности материала, вторая — уменьшения этой величины за счет введения мезопор.

Отсутствие дальнейшего прогресса в улучшении показателей коммерческих образцов суперконденсаторов с электродами из прессованных порошков АУ объясняется, прежде всего, низкой электронной и ионной проводимостью таких электродов.

В последнее десятилетие усилия исследователей были направлены на поиск технологии изготовления монолитного электрода с максимально возможной удельной объемной емкостью ДЭС и высокой ионной проводимостью. Наилучшие результаты были достигнуты путем сборки электрода из восстановленного оксида графена [10–12]. При этом достигнута предельно высокая удельная массовая и объемная емкости ДЭС на органическом электролите $C_{wt} = 240$ Ф/г, $C_{vol} = 170$ Ф/см³.

В результате на лабораторном образце СК с этими электродами достигнуты наилучшие на сегодня удельные показатели силового суперконденсатора: $P_{0.95,SC} = 8.1$ кВт/л и $E_{0.95,СК} = 8.6$ Вт ч/л (табл. 2). Однако из-за высокой стоимости этого материала его практическое применение в массовом количестве маловероятно в ближайшем будущем.

Одними из лучших коммерческих силовых суперконденсаторов большой емкости являются силовые СК компании MAXWELL [7] (табл. 2, № 1) с электродами, изготовленными из активированных углеродных мироволокон. Характеристики СК с электродами из а-КУНБ приблизительно соответствуют им по своим параметрам. Полезно сравнить эти материалы по стоимости.

Углеродная ткань является довольно дорогим продуктом. При ее активации потеря массы может составлять десятки процентов, что пропорционально увеличивает стоимость конечного продукта, которая составляет, по оценке, не менее \$500/кг. Поскольку технология производства такого продукта также хорошо отработана, то нет оснований ожидать заметного уменьшения его стоимости.

Основной вклад в стоимость КУНБ вносит цена углеродных нанотрубок (продукт TUBALL®, ~2–3 \$/г [23]), что дает определяющий вклад в цену конечного продукта – а-КУНБ – \$400–600/кг. С учетом дополнительной работы и потерь себестоимость электрода из КУНТ можно оценить в \$800/кг. В настоящее время производство продукта TUBALL® масштабируется компанией ОС-SiAl. Технология эта достаточно простая, а исходным сырьем служит дешевый природный газ. Поэтому есть основания ожидать, что цена продукта TUBALL® при массовом производстве в перспективе будет снижена в несколько раз, что сделает электрод из а-КУНБ вполне конкурентным по цене с активированной углеродной тканью.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Прогноз параметров суперконденсатора по результатам испытаний углеродного материала в лабораторной ячейке

В случае заряда/разряда конденсатора короткими импульсами с коэффициентом полезного действия 95% получено следующее выражение для эффективности его работы EF (pulse efficiency) [6]:

$$EF = 1 - \frac{4}{9} \frac{P}{P_{\max}} = 1 - 0.445 \frac{P}{P_{\max}}, \quad (A1)$$

где $P_{\max} = \frac{U_0^2}{4R_C}$ – максимальная полезная мощность,

которую конденсатор может выдать на нагрузку. Отсюда для мощности СК, $P_{0.95}$ при его работе с $EF = 0.95$ имеем:

$$P_{0.95} = (1 - EF)P_{\max}/0.445 = 0.112P_{\max}.$$

Для расчета удельных величин $E_{0.95}$ (Вт ч/л) и $P_{0.95}$ (кВт/л) по измерениям на лабораторном прототипе симметричного суперконденсатора необходимо определить следующие параметры:

– тип электролита и номинальное рабочее напряжение U_0 (В);

– эквивалентное последовательное сопротивление конденсатора, R_A (Ом см²), измеренное при разряде симметричного СК с постоянным током разряда $I_C = I_{\text{short}}/40$ [27];

I_{short} – ток короткого замыкания;

– толщину электродов h_{el} (см);

– плотность материала электродов ρ_{el} (г/см³), $m_A = \rho_{\text{el}} h_{\text{el}}$ (г/см²) – масса материала одного электрода на единицу площади сепаратора;

– толщину сепаратора h_{sep} (см);

– толщину токосъемников h_{curr} (см);

– объемную емкость ДЭС электродов $C_{\text{vol,el}}$ (Ф/см³), измеренную при разряде симметричного СК с постоянным током разряда $I_C = I_{\text{short}}/40$ [27].

Расчет целевых параметров: удельной емкости суперконденсатора $C_{0.95,SC}$ (Ф/см³), удельной мощности $P_{0.95,SC}$ (кВт/л) и удельной энергии $E_{0.95,SC}$ (Вт ч/л) проводим в следующем порядке:

1. Максимальная мощность разряда конденсатора с эффективностью $EF = 0.95$ (Вт/см²) равна

$$P_{0.95} = 0.112P_{\max} \text{ (Вт/см}^2\text{)}, P_{\max} = U_0^2/4R_A. \quad (A2)$$

2. Величина тока I_C (А/см²) для измерения емкости и эквивалентного последовательного сопротивления при разряде конденсатора с мощностью $P_{0.95}$ равна

$I_C \geq I_{\text{short}}/40$, $I_{\text{short}} = U_0/R_A$ (А/см²) – ток короткого замыкания.

3. Полезная энергия конденсатора $E_{0.95}$, отдаваемая при разряде конденсатора от номинального напряжения U_0 до $U_0/2$ с постоянной мощностью $P_{0.95}$, равна

$$E_{0.95} = \frac{C(U_0 - P_{0.95}R_C/U_0)^2}{2} - \frac{C(U_0/2)^2}{2} = 0.347CU_0^2. \quad (A3)$$

В (A3) учтен скачок напряжения в начале разряда, обусловленный потерями на внутреннем сопротивлении конденсатора. Точное значение переданной энергии ΔE при постоянной мощности разряда P определяется выражением: $\Delta E = P t_{1/2}$, где $t_{1/2}$ – время разряда конденсатора от U_0 до $U_0/2$ с постоянной мощностью. Расчет по схеме [6, Appendix A] показывает, что в этой формуле величина ΔE определяется выражением $\Delta E = (0.328 - 0.356)CU_0^2$, где величина коэффициента зависит от вклада времени переходного процесса в полное время разряда ($\sim 3-5 \tau_C$, τ_C – постоянная времени конденсатора). Как видно, формула (A3) является хорошим приближением для оценки переданной энергии и пригодна для сравнения электродов СК по эффективности.

4. Характеристики конденсатора, рассчитанные на единицу площади сепаратора, следующие:

$$C_A = C_{\text{vol,el}} h_{\text{el}}/2 \text{ (Ф/см}^2\text{)}, E_{0.95} = 0.347C_A U_0^2 \text{ (Дж/см}^2\text{)}, P_{\text{max}} = U_0^2/4R_A, P_{0.95} = 0.112P_{\text{max}}.$$

5. Характеристики конденсатора, рассчитанные на объем электродов (объем электродов на единицу площади сепаратора равен $V_A = 2h_{\text{el}}$ (см³/см²)): $P_{\text{max,el}} = U_0^2/4R_A/V_A$ (кВт/л), $P_{0.95,\text{el}} = P_{0.95}/V_A$ (кВт/л), $E_{0.95,\text{el}} = E_{0.95}/V_A/3.6 = 0.024C_{\text{vol,el}}U_0^2$ (Вт ч/л).

6. Объемная доля электродов f_{el} в составе лабораторной сборки СК равна

$$f_{\text{el}} = \frac{2h_{\text{el}}}{2h_{\text{el}} + h_{\text{sep}} + 2h_{\text{curr}}}. \quad (A4)$$

Удельные характеристики суперконденсатора, рассчитанные на объем сборки СК:

$$C_{0.95,\text{SC}} = f_{\text{el}}C_{\text{vol,el}}/4 \text{ — удельная емкость СК (Ф/см}^3\text{)},$$

$$P_{\text{max,SC}} = f_{\text{el}}P_{\text{max,el}} = f_{\text{el}}U_0^2/(4R_A V_A) \text{ — удельная максимальная мощность СК (кВт/л)},$$

$$P_{0.95,\text{SC}} = f_{\text{el}}P_{0.95,\text{el}} = 0.112P_{\text{max,SC}} \text{ — удельная мощность заряда/разряда с эффективностью >95\% (кВт/л)},$$

$E_{0.95,\text{SC}} = f_{\text{el}}E_{0.95,\text{el}} = 0.024f_{\text{el}}C_{\text{vol,el}}U_0^2$ — удельная энергия заряда/разряда с эффективностью >95% (Вт ч/л),

$\tau_C = C_A R_A$ — постоянная времени конденсатора (с).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН № 0089-2019-0012 (№ гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и в рамках государственного задания ОИВТ РАН № 075-01129-23-00 (№ гос. регистрации 122031400644-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.В. Крестинин разработал методику синтеза композитной углеродной нанобумаги, методику ее активации гидроокисью калия и синтезировал образцы, А.Б. Тарасенко и С.А. Кочанова изготовили лабораторные образцы симметричных СК и провели все электрохимические измерения на них. С.А.Кисленко и А.В. Крестинин провели анализ полученных результатов и написали и согласовали текст статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительная информация, включающая в себя выбор исходных данных из открытых источников для расчета параметров СК в табл. 2 и сами расчеты доступны по <https://doi.org/10.31857/S0424857024070021>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pandolfo, A.G. and Hollencamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 11.
2. Simon, P. and Gogotsi, Y., Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon_Electrolyte Systems, *Acc. Chem. Res.*, 2013, vol. 46, no. 5, p. 1094.
3. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel*

- Cells, Supercapacitors*. N.J. Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher, 2015.
4. Burke, A., Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *J. Power Sources*, 2000, vol. 91, p. 37.
 5. Chen, X., Paul, R., and Dai, L., Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, *National Sci. Rev.* 4: 453–489, 2017
<https://doi.org/10.1093/nsr/nwx009>
 6. Burke, A. and Miller, M., The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 514.
 7. Burke, A. and Miller, M., Testing of electrochemical capacitors: capacitance, resistance, energy density, and power capability, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7538.
 8. Gogotsy, Y. and Simon, P., True performance metrics in electrical energy storage, *Science*, 2011, vol. 334, p. 917.
 9. Mayer, S.T., Pekalo, R.W., and Kaschmitter, J.L., The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy-Storage Device, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 42, no. 2, p. 446.
 10. Yang, X., Cheng, Ch., Wang, Y., Qiu, L., and Li, D., Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, *Science*, 2013, vol. 341, p. 534.
 11. Xu, Y., Lin, Z., Zhong, X., Huang, X., Weiss, N.O., Huang, Y., and Duan, X., Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage, *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, p. 4554.
 12. Zhu, Y., Murali, Sh., Stoller, M.D., Ganesh, K.J., Cai, W., Ferreira, P.J., Pirkle, A., Wallace, R.M., Cy-chosz, K.A., Thommes, M., Su, D., Stach, E.A., and Ruoff, R.S., Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*, 2011, vol. 332, p. 1537.
 13. Probstle, H., Schmitt, C., and Fricke, J., Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels, *J. Power Sources*, 2000, vol. 105, p. 189.
 14. Futaba, D.N., Hata, K., Yamada, T., Hiraoka, T., Hayamizu, Y., Kakudate, Y., Tanaike, O., Hatori, H., Yumura, M., and Iijima, S., Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes, *Nature mater.*, 2006, vol. 51, p. 987.
 15. Yoon, Y., Lee, K., Kwon, S., Seo, S., Yoo, H., Kim, S., Shin, Y., Park, Y., Kim, D., Choi, J.-Y., and Lee, H., Sheets Spatially and Densely Piled for Fast Ion Diffusion in Compact Supercapacitors, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 436.
 16. Shi, H., Activated carbons and double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, no. 10, p. 1633.
 17. Stoller, M. D. and Ruoff, R.S., Best practice methods for determining an electrode materials performance for ultracapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 2010, vol. 3, p. 1294.
 18. Bordjiba, M., Mohamedi, L., and Dao, H., Synthesis and electrochemical capacitance of binderless nanocomposite electrodes formed by dispersion of carbon nanotubes and carbon aerogels, *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, p. 991.
 19. An, K.H., Kim, W.S., Park, Y.S., Moon, J.-M., Bae, D.J., Lim, S.Ch., Lee, Y.S., and Lee, Y.H., Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, vol. 11, no. 5, p. 387.
 20. Izadi-Najafabadi, A., Yasuda, S., Kobashi, K., Yamada, T., Futaba, D.N., Hatori, H., Yumura, M., Iijima, S., and Hata, K., Extracting the Full Potential of Single-Walled Carbon Nanotubes as Durable Supercapacitor Electrodes Operable at 4 V with High Power and Energy Density”, *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 235.
 21. Крестинин, А.В., Кнерельман, Е.И., Дремова, Н.Н., Голодков, О.Н. Углеродная нанобумага из нанокompозита углеродные нанотрубки/резорцин-формальдегидный ксерогель для электрохимических суперконденсаторов. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 517. [Krestinin, A. V., Knerel'man, E. I., Dremova, N. N., and Golodkov, O. N., Carbon Nanopaper Produced from Carbon Nanotubes/Resorcinol-formaldehyde Xerogel Nanocomposite for Electrochemical Supercapacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 666.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193523090082>
 22. Вольфович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е. Влияние пористой структуры на электрохимические характеристики суперконденсатора с нанокompозитными электродами на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 496. [Vol'fkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., and Sosenkin, V.E., Effect of the Porous Structure on the Electrochemical Characteristics of Supercapacitor with Nanocomposite Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Resorcinol-Formaldehyde Xerogel, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 730.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193522090142>
 23. <https://ocsial.com>
 24. Крестинин, А.В., Дремова, Н.Н., Кнерельман, Е.И., Блинова, Л.Н., Жигалина, В.Г., Киселев, Н.А. Характеризация ОСУНТ-продуктов Российского производства и перспективы их промышленного применения. *Рос. нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 30. [Krestinin, A.V., Dremova, N.N., Knerel'man, E.I., Blinova, L.N., Zhigalina, V.G., and Kiselev, N.A., Characterization of SWCNT Products Manufactured in Russia and the Prospects for Their Industrial Application, *Nanotech. Russ.*, 2015, vol. 10, no. 7–8, p. 537.]
 25. Saliger, R., Reichenauer, G., and Fricke, J., Evolution of microporosity upon CO₂-activation of carbon aro-

- gels, In: *Studies in Surface Science and Catalysis 128*. K.K. Unger et al. (Editors). 2000 Elsevier Science B.V.
26. Barranco, V., Lillo-Rodenas, M.A., Linares-Solano, A., Oya, A., Pico, F., Ibanez, J., Agullo-Rueda, F., Amarilla, J.M., and Rojo, J.M., Amorphous Carbon Nanofibers and Their Activated Carbon Nanofibers as Supercapacitor, *J. Phys. Chem. C.*, 2010, vol. 114, p. 10302.
27. International Electrotechnical Commission (IEC), Electric Double-layer Capacitors for Use in Hybrid Electric Vehicles – Test Methods for Electrical Characteristics, finalized April 2008.
28. Power carbon Technology Co., Ltd.: <http://www.powercarbon.co.kr/english/edlc/>
29. Azais, Ph., Duclaux, L., Florian, P., Massiot, D., Lillo-Rodenas, M-A., Linares-Solano, A., Peres, J-P., Jehoulet, Ch., and Beguin, F., Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte, *J. Power Sources*, 2007, vol. 171, p. 1046.
30. Morimoto, T., Hiratsuka, K., Sanada, Y., and Kurihara, K., Electric double-layer capacitor using organic electrolyte, *J. Power Sources*, 1996, vol. 60, p. 239.
31. Khomenko, V., Frackowiak, E., and Beguin, F., Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 2499.

УДК 541.136

ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ САМОЗАРЯЖАЮЩИХСЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2024 г. Н. В. Келлер^{a, *}, В. Н. Николкин^a, Д. С. Бутаков^a, А. А. Золотавин^a,
А. А. Аскарова^a, В. Я. Хейнштейн^a

^aАО «Институт реакторных материалов», Заречный Свердловской обл., Россия

*e-mail: keller_nv@irmatom.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

В статье рассмотрена отработка технологии изготовления электродов суперконденсаторов из углеродных нанотрубок промышленного производства, обладающих величиной удельной поверхности $109.6 \text{ м}^2/\text{г}$, с целью дальнейшего применения при изготовлении углеродных электродов самозаряжающихся суперконденсаторов. Электрохимические характеристики электродов из углеродных нанотрубок исследованы в симметричной двухэлектродной ячейке методом циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и импедансной спектроскопии. Показано, что величина удельной емкости электрода в органическом электролите 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметан-сульфонат:пропиленкарбонат (объемное соотношение 3:1) составила $9,1 \text{ Ф/г}$.

Ключевые слова: суперконденсатор, углеродные нанотрубки, двойной электрический слой, ионная жидкость

DOI: 10.31857/S0424857024070032, EDN: PPYRTY

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR MANUFACTURING ELECTRODES FOR SELF-CHARGING SUPERCAPACITORS FROM CARBON NANOTUBES

© 2024 г. N. V. Keller^{a, *}, V. N. Nikolkin^a, D. S. Butakov^a, A. A. Zolotavin^a, A. A. Askarova^a,
V. Y. Kheynstein^a

^aJSC «Research Institute of Nuclear Material», Zarechny, Sverdlovsk region, Russia

*e-mail: keller_nv@irmatom.ru

Received June 30, 2023; revised December 11, 2023; accepted December 26, 2023

The article discusses the development of the technology for manufacturing supercapacitor electrodes from industrially produced carbon nanotubes with a specific surface area of $109.6 \text{ m}^2/\text{g}$, with the aim of further application in the manufacture of carbon electrodes for self-charging supercapacitors. The electrochemical characteristics of carbon nanotube electrodes were studied in a symmetrical two-electrode cell using cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, and impedance spectroscopy. It was shown that the specific capacitance of the electrode in the organic electrolyte 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethane sulfonate:propylene carbonate (volume ratio 3:1) was 9.1 F/g .

Keywords: supercapacitor, carbon nanotubes, electric double layer, ionic liquid

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы (СК) — это электрохимические конденсаторы, которые идеально подходят для процессов, связанных с быстрым накоплением или высвобождением энергии [1]. Максимальная энергия, запасенная в СК, равна

$$W = \frac{1}{2}CU^2, \quad (1)$$

где C — электрическая емкость (Ф), U — рабочее напряжение (В). Из выражения (1) следует, что энергия, запасенная в СК, во многом зависит от выбора материала электродов и электролита.

СК являются перспективными накопителями энергии, так как обладают уникальными свойствами: высокой скоростью и большим количеством циклов заряда и разряда, широким диапазоном рабочих температур, электрической емкостью до тысяч фарад [2]. Однако СК имеют недостатки, главный из которых заключается в необходимости подзарядки от внешнего источника энергии. Решением этой проблемы могут являться атомные батареи суперконденсаторного типа. Известно изобретение [3], которое позволяет создать самозаряжающийся СК. Один из электродов самозаряжающегося СК представляет собой металлическую подложку, на которой выращен массив углеродных нанотрубок (УНТ), содержащих бета-излучающий радиоизотоп, при этом в качестве электролита могут использоваться растворы кислот, солей и щелочи. Преобразование энергии бета-частиц в электрическую энергию происходит в двойном электрическом слое, возникающем на границе электрода, содержащего бета-излучающий радиоизотоп, и электролита. Бета-частицы генерируют носители заряда путем ионизации электролита. Добавление радионуклида осуществляется путем пропитки раствором, содержащим радионуклид. Такие устройства могут работать как в режиме постоянной нагрузки, так и в импульсном режиме. Применение данного типа устройств потенциально возможно в таких отраслях экономики, как космическая, медицинская и микроэлектронная.

К недостаткам предложенной технологии изготовления самозаряжающегося СК можно отнести большую вероятность выщелачивания радионуклида электролитом из электрода, что влечет за собой снижение эффективности его работы, а также использование водных растворов

электролитов, температурный диапазон которых ограничен 0°C .

Для повышения эффективности работы самозаряжающегося СК следует использовать другой способ формирования углеродного электрода с радиоизотопом, исключающий возможность его выщелачивания. Следовательно, необходимо закрепить радиоизотоп в структуре углеродного материала. Так, в работе [4] радиоизотопы $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ были заключены в углеродной матрице. Углеродная матрица обладает высокой электропроводностью и пористой структурой, которая представлена в основном микро- и мезопорами со значением удельной площади поверхности микропор $350\text{--}400\text{ см}^2/\text{г}$.

Рассмотрим несколько способов формирования углеродных электродов традиционных суперконденсаторов. Авторы статьи [5] использовали в качестве электродов СК вольфрамовые и алюминиевые подложки, на которых были синтезированы многослойные УНТ длиной около 100 мкм методом химического осаждения из газовой фазы при низком давлении. В.В. Чернявина и др. [6] смешивали 90% активированного угля с 10% поливинилиденфторидом в растворителе N-метилпирролидоне и наносили равномерным слоем на металлический токоъемник из никеля. Полученные электроды имели площадь 4 см^2 , толщина нанесенного угля составила 425 мкм , а удельная масса составила $10\text{--}11\text{ мг}/\text{см}^2$. В работе [7] электрод СК изготавливали по технологии многоступенчатого каландрирования. Электрод представлял собой наноструктурированную углеродную ленту из активированного угля толщиной 150 мкм , приклеенную на алюминиевый токоподвод с помощью электропроводящего адгезива.

Таким образом, электрод для самозаряжающегося СК можно изготовить путем добавления углеродного материала, в структуру которого закреплен бета-излучающий радионуклид, на стадии формирования электрода.

В качестве углеродного материала для изготовления углеродных электродов обычно используют активированный уголь ввиду большой площади поверхности, высокой температурной стабильности и низкой стоимости [8]. Однако для изготовления углеродных электродов применяются и другие углеродные материалы, например углеродные нанотрубки. УНТ обладают электрохимической стабильностью, химической инертностью, большой площадью поверхности

и более высокой электронной проводимостью по сравнению с активированным углем. За счет своих свойств УНТ находят широкое применение при создании суперконденсаторов [5].

В современных коммерчески доступных СК в качестве электролита используются ионные жидкости (ИЖ). Ионные жидкости — это новый класс неводных электролитов, состоящих полностью из органических катионов и неорганических анионов [9]. ИЖ обладают низкой токсичностью, негорючестью, хорошей электрохимической стабильностью при номинальном напряжении выше 3 В, возможностью работы при температурах ниже 0°C. Использование чистых ИЖ для работы при низких температурах ограничивается их высокой вязкостью и снижением ионной проводимости. Смешивание ИЖ с органическим растворителем, например пропиленкарбонатом (ПК) или ацетонитрилом, позволяет снизить вязкость и увеличить ионную проводимость [10, 11]. Существует множество вариантов конструирования ИЖ из разных катионов и ионов. Например, ИЖ на основе катиона 1-алкил-3-метилимидазолий применяются в качестве электролитов СК за счет относительно низкой вязкости (52 мПа·с при 20°C), большей проводимости (0.5–13 мСм/см) и низкой гидроскопичности. Также большое внимание привлекают ИЖ на основе аниона трифторметансульфонат [TfO][–] за счет своей гидролитической стабильности [12].

Цель данной работы заключалась в отработке технологии изготовления электродов СК из УНТ с ориентированием на дальнейшее применение при изготовлении электродов для самозаряжающихся СК, а также в исследовании электрохимических свойств изготовленных электродов в симметричной ячейке с ионной жидкостью в качестве электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Химические реактивы: пропиленкарбонат (IMPAG AG, Швейцария, Acros Organics, Бельгия), 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфонат (Leap Chem CO, Китай), 1-метил-2-пирролидон ЧДА (АО “ЭКОС-1”, РФ), поливинилиденфторид (ООО “ГалоПолимер Кирово-Черецк”, РФ), фторопластовая суспензия Ф-4Д (ООО “Изолитпоставка”, РФ) квалификации “х.ч.” использованы в состоянии

поставки без дополнительной очистки и модификации. В работе использовали коммерчески поставляемые многослойные углеродные нанотрубки промышленного производства марки “ДЕАЛТОМ” (ООО “НПП “Центр нанотехнологий”, РФ). Для изготовления корпусов ячеек использовали титановую фольгу толщиной 0.2 мм марки BT1-00 (ООО ТПК “Вариант”, РФ). В качестве сепаратора использовали полипропиленовый предфильтр марки ПП-070 толщиной 0,17 мм (ООО НПП “Технофильтр”, РФ). В качестве изолятора использовали фторопласт-4 (АО “ГалоПолимер”, РФ).

Оборудование

Структуру углеродных нанотрубок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа марки TESCAN MIRA3 (TESCAN, Чехия). Измерение площади поверхности проводили с помощью анализатора сорбции газов Nova 1200e (Quantachrome, США) методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Перед измерением образцы подвергались дегазации в течение часа при давлении 10^{-3} мм.рт.ст при температуре 290°C. Планетарный миксер Speed Mixer DAC 150.3-FV (German Energy by Hauschild) применяли для механического смешивания компонентов при приготовлении электродов. Вальцы ЮМО В-10 (ЮМО, Россия) использовали для многоступенчатого каландрирования. Сборку экспериментальной ячейки производили в герметичном перчаточном боксе G-BOX-SV-360 (ООО “ФУМАТЕК”, РФ) с применением ручного пресса F-Press CC20 (ООО “ФУМАТЕК”, РФ). Исследование электрохимических свойств экспериментальной ячейки проводили на электрохимической рабочей станции ZIVE MP2 (Wonatech, Ю. Корея). Удельную проводимость электролита определяли в стеклянной кондуктометрической ячейке погружного типа с плоскопараллельными платиновыми электродами при помощи иономера RHYWE 13701.93 (RHYWE, Германия).

Изготовление электродов

Углеродные нанотрубки в количестве 75 мас. % с фторопластовой суспензией 25 мас. % смешивались в планетарном миксере в течение 5–10 мин до получения гомогенизированной полимер-углеродной смеси в виде пластичной массы. Фторопластовая суспензия представляет собой совокупность мелких частиц PTFE в воде.

На следующем этапе производили многоступенчатое каландрирование полученной массы с помощью вальцов. При прокатке образовывалась полимер-углеродная лента, механическое связывание которой обеспечивалось за счет фибрилл из фторопласта. Вальцы находились на воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении. Нагрев вальцов не производился. Контроль толщины ленты производился на каждом этапе проката. В результате получали полимер-углеродную ленту требуемой толщины. Далее острогаченным цилиндрическим пробойником вырубали углеродные электроды. После изготовления электроды высушивали в вакууме при 60°C в течение 4 ч.

Изготовление экспериментальной ячейки

Экспериментальная ячейка была выполнена по двухэлектродной схеме и состояла из титанового корпуса, кольца-изолятора, электродов из УНТ и сепаратора (рис. 1). Дисковые углеродные электроды приклеивали к токоотводам из титановой фольги с помощью электропроводящего адгезива. Для приготовления электропроводящего адгезива смешивали 90% технического углерода и 10% поливинилиденфторида с добавлением растворителя N-метилпирролидона. Далее электроды и сепаратор пропитывали электролитом. В качестве электролита использовали смесь 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфоната и пропиленкарбоната в объемном соотношении 3:1. Герметизация экспериментальной ячейки проводилась в перчаточном боксе с инертной атмосферой (аргон) прессованием с давлением сжатия 50 кгс/см².

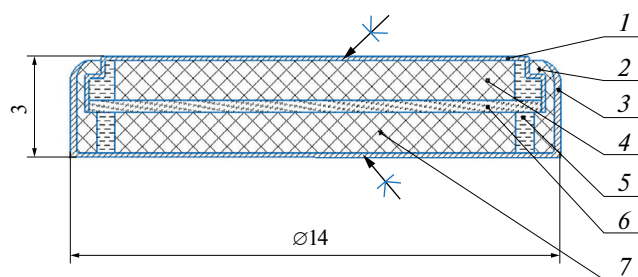


Рис. 1. Экспериментальная ячейка по двухэлектродной схеме: 1, 3 — токоотводы, 2 — изолятор, 4, 7 — углеродные электроды из УНТ, 5 — электролит, 6 — сепаратор.

Методики измерений и проведения расчетов

Расчет распределения пор по размерам в углеродном электроде проводили по методу Barret-Joyner-Halenda (BJH) по изотермам адсорбции и десорбции азота.

Содержание примесной воды определяли кулонометрическим титрованием по методу Карла Фишера.

Циклические вольтамперограммы снимали в режиме двухэлектродной ячейки при скоростях изменения потенциала 3, 10, 25 мВ/с в диапазоне напряжений от 0 до 2 В.

Измерение импеданса СК проводили при потенциале 0 В в интервале частот от 0.01 Гц до 1 МГц.

Измерения гальваностатическим методом в циклах “заряд-разряд” проводили в диапазоне напряжений от 0 до 1.0–2.5 В при постоянном токе от 1 до 6 мА. Расчет удельной емкости ячейки $C_{уд}$ (Ф/г) проводили по формуле:

$$C_{уд} = \frac{I \Delta t}{m_{ac} \Delta U}, \quad (2)$$

где I — ток разряда (А), Δt — время разряда (с), ΔU — изменение напряжения при разряде (В), m_{ac} — общая масса УНТ на два электрода (г).

Удельную емкость отдельного электрода из углеродных нанотрубок $C_э$ (Ф/г) рассчитывали по формуле:

$$C_э = 4C_{уд}. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе использовали многослойные углеродные нанотрубки с внешним диаметром от 50 нм до 70 нм и длиной до 5 мкм (рис. 2а). Удельная площадь поверхности УНТ в исходном состоянии составила 109.6 м²/г, что свидетельствует о развитой поверхности материала.

Выбор использования метода каландрирования при изготовлении электродов обусловлен тем, что этот метод позволяет минимизировать потери углеродного материала за счет использования остатков при следующем изготовлении углеродного электрода. В случае изготовления электродов для самозаряжающихся СК углеродный материал, меченный радиоизотопом, может вводиться на стадии формирования углеродного электрода. Таким образом, выбранный метод

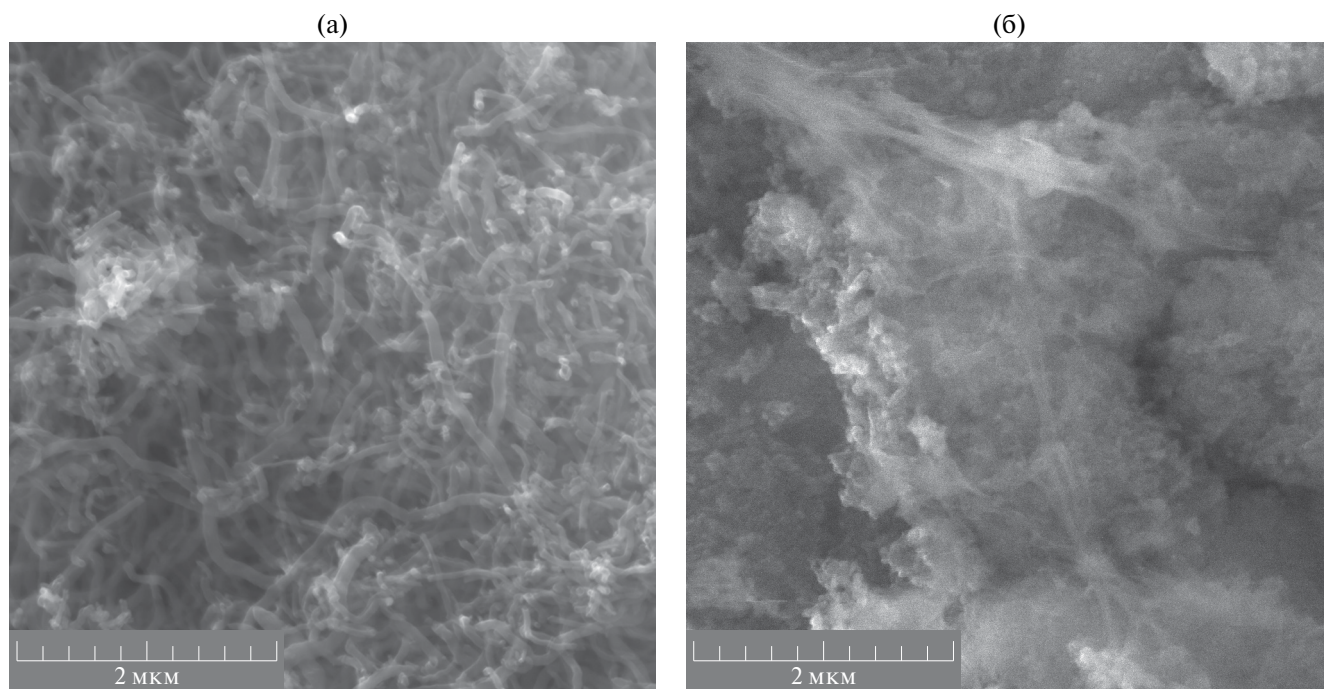


Рис. 2. СЭМ–микрофотографии углеродных нанотрубок марки “ДЕАЛТОМ” в исходном состоянии (а) и электрода из УНТ (б).

позволит минимизировать потери радиоизотопа при изготовлении электрода, а также исключить выщелачивание радиоизотопа из электрода.

Изготовленные электроды из УНТ имели диаметр 9 мм и толщину 1.2 мм. Содержание полимерного связующего в электроде после сушки составило 15 мас. %. Удельная площадь электрода из УНТ составила $55 \text{ м}^2/\text{г}$. Методом ВЖН было определено, что основной вклад в удельную поверхность электрода вносят мезопоры со средним диаметром пор 13.5 нм. На рис. 26 представлена микрофотография поверхности излома электрода, на которой видны тонкие нити (фибриллы) из фторопласта, обеспечивающие механическое связывание углеродного материала.

Удельное электрическое сопротивление электрода из УНТ составило 10.7 мОм м.

Выбор состава электролита проводился с учетом дальнейшего применения в самозаряжающемся СК. Особенность работы такого устройства заключается в ионизации электролита. Поэтому необходимо обеспечить достаточное количество ионной жидкости и оптимальное значение электропроводности. Обычно максимум электропроводности находится в 40–60%-ной ионной жидкости с пропиленкарбонатом [11]. Учитывая эти особенности, выбрано объемное

соотношение 3:1 ионной жидкости с пропиленкарбонатом.

Электропроводность электролита составила $4.7 \text{ мСм}/\text{см}$, при содержании примесной воды 423 ppm.

Циклическая вольтамперометрия

Исследование показало, что при малой скорости развертки (3 мВ/с) наблюдается прямоугольная форма кривой (рис. 3). Такая форма кривой характерна для двойного электрического слоя. С увеличением скорости развертки

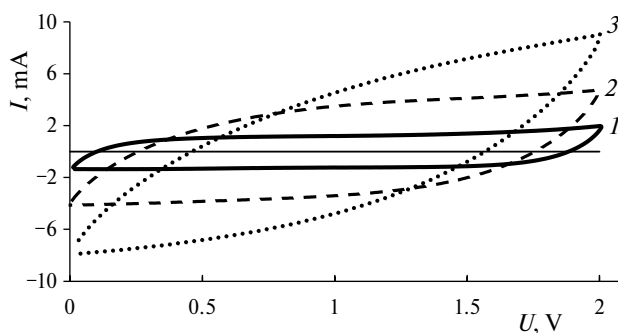


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы ячейки с электродами из УНТ “ДЕАЛТОМ”. Скорость развертки, мВ/с: 3 (1), 10 (2), 25 (3).

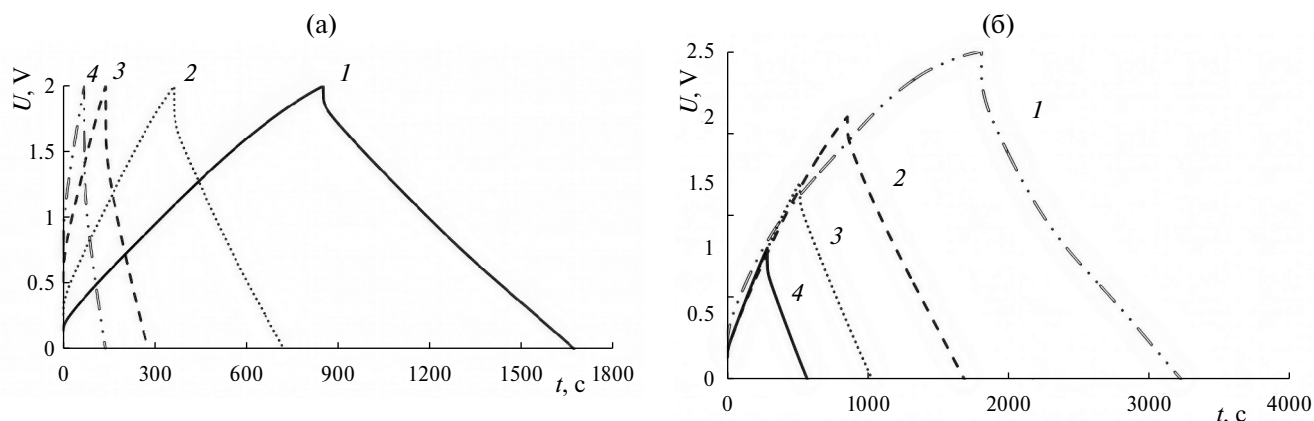


Рис. 4. Гальваностатические кривые ячейки при заряде-разряде током, мА: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 6 в диапазоне напряжений от 0 до 2 В (а); при заряде-разряде током 1 мА (б) в диапазоне напряжений от 0 до 1 В (1), 1.5 В (2), 2 В (3), 2.5 В (4).

(10 мВ/с, 25 мВ/с) наблюдается отклонение от прямоугольной формы, что свидетельствует об ухудшении миграционной способности ионов электролита и, как следствие, ухудшении условий образования двойного электрического слоя.

Гальваностатический заряд-разряд

На рис. 4а представлены гальваностатические заряд-разрядные кривые ячейки в диапазоне напряжений от 0 до 2 В. Форма кривых свидетельствует о емкостном поведении ячейки. Используя выражения (2) и (3), определена зависимость удельной емкости электрода из УНТ от величины тока заряда-разряда (рис. 5–1). С увеличением тока заряда-разряда до 6 мА снижение удельной емкости электрода составило 49.5%. Подобным образом, как в работе [6], исследована зависимость емкости электродов от приложенного напряжения методом гальваностатического заряда-разряда (рис. 4б). Гальваностатические кривые снимали при заряде-разряде током

$I_{з-р} = 1$ мА. Кривые имеют симметричный вид при заряде-разряде от 0 до 1.0–2.0 В, что указывает на емкостное поведение ячейки. При заряде-разряде до 2.5 В симметричность кривой нарушается, возможно, вследствие увеличения внутреннего сопротивления.

Рассчитанные значения удельной емкости в зависимости от приложенного напряжения представлены на рис. 5 – 2.

Импедансная спектроскопия

Результатом исследования методом импедансной спектроскопии представлена диаграмма Найквиста на рис. 6. Спектр делится на 2 части: полукруг в области высоких частот, отвечающий за процесс переноса заряда на границе электрод/электролит, и наклонная кривая в низкочастотной области с плавно изменяющимся наклоном от 45°С до 60°С, которая определяет диффузию ионов внутри электрода [6].

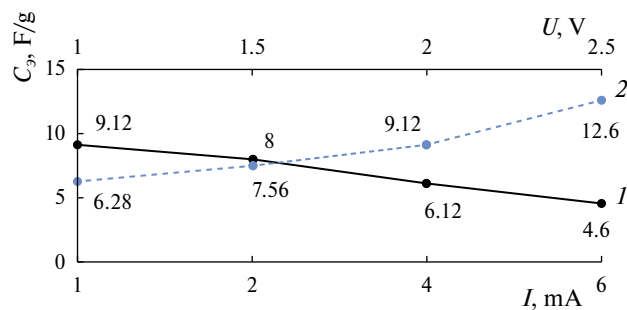


Рис. 5. Зависимость удельной емкости электрода из УНТ от увеличения тока заряда-разряда в диапазоне напряжений от 0 до 2 В (1) и от приложенного напряжения при токе $I_{з-р} = 1$ мА (2).

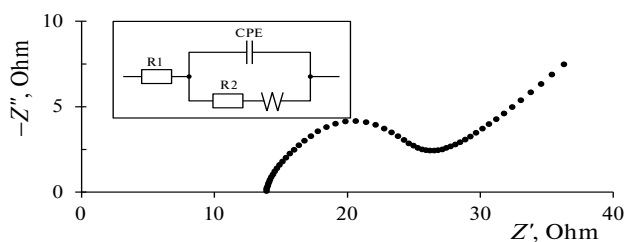


Рис. 6. Диаграмма Найквиста ячейки с электродами из УНТ “ДЕАЛТОМ”. На врезке – электрическая эквивалентная схема ячейки.

Полученный спектр был проанализирован с использованием электрической эквивалентной схемы Рэндлса (врезка на рис. 6). Сопротивление R_1 соответствует эквивалентному последовательному сопротивлению контактов ячейки, сопротивление R_2 соответствует сопротивлению переноса заряда в двойном электрическом слое, представленном элементом CPE . Значения R_1 и R_2 составляют 14 и 13 Ом соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведена отработка технологии изготовления электродов суперконденсатора из углеродных нанотрубок методом многоступенчатого каландрирования полимер-углеродной массы. Отработка технологии проводилась с целью дальнейшего применения при изготовлении углеродных электродов самозаряжающихся суперконденсаторов. В работе использовались многослойные углеродные нанотрубки промышленного производства, полученные методом низкотемпературного каталитического пиролиза углеводородов, с удельной площадью поверхности $109.6 \text{ м}^2/\text{г}$. Изготовленные электроды из углеродных нанотрубок обладали удельной площадью поверхности $55 \text{ м}^2/\text{г}$. Электрохимические характеристики полученных электродов исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и импедансной спектроскопии. В качестве электролита использовали ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфонат с пропиленкарбонатом в объемном соотношении 3:1. Исследования показали емкостное поведение экспериментальной ячейки, а рассчитанное значение удельной емкости электрода из углеродных нанотрубок составило 9.1 Ф/г и является низким в сравнении с литературными данными [6, 7], где использовали активированный уголь в качестве основного углеродного материала. Низкое значение удельной емкости электрода может быть обусловлено малой площадью поверхности электрода. Одним из путей повышения площади поверхности электрода следует рассматривать оптимизацию количества полимерного связующего в его составе. Предполагается, что метод многоступенчатого каландрирования пригоден для использования при изготовлении электродов самозаряжающихся суперконденсаторов и позволит минимизировать потери радиоактивного материала, а также исключить выщелачивание радионуклидов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway, B. E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications*, N. Y.: Plenum Publ., 1999, p. 698.
2. Иванов, А.М., Герасимов, А.Ф. Молекулярные накопители электрической энергии на основе двойного электрического слоя. *Электричество*. 1991. Т.1. С. 16. [Ivanov, A.M. and Gerasimov, A.F., Molecular energy storage devices based on electrical double layer, *Russ. J. Electric.*, 1991, vol. 1, p. 16.]
3. Рисованный, В.Д., Булярский, С.В., Марков, Д.В., Синельников, Л.П., Николкин, В.Н., Злоказов, С.Б., Джанелидзе, А.А., Светухин, В.В. Суперконденсатор и способ его изготовления, *Пат.* 2668544 (Россия), 2018. [Risovanyj, V.D., Bulyarskij, S.V., Markov, D.V., Sinelnikov, L.P., Nikolkin, V.N., Zlokazov, S.B., Dzhanelidze, A.A., and Svetukhin, V.V., Supercapacitor and its manufacturing method, *Patent* 2668544 (Russia), 2018.]
4. Рисованный, В.Д., Костылев, А.И., Душин, В.Н., Фирсин, Н.Г., Синельников, Л.П., Бутаков, Д.С., Николкин, В.Н. Атомные батареи конденсаторного типа нового поколения с жидким электролитом. *Атомная энергия*. 2022. Т. 132. С. 175. [Risovanyj, V.D., Kostylev, A.I., Dushin, V.N., Firsin, N.G., Sinelnikov, L.P., Butakov, D.S., and Nikolkin, V.N., New generation atomic batteries of capacitor type with liquid electrolyte, *Russ. J. Atomic energy*, 2022, vol. 132, p. 175.]
5. Signorelli, R., Ku, D.C., Kassakian, J.G., and Schindall, J.E., *Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures*, *IEEE*, 2009, vol. 97, no. 11. p. 1837.
6. Чернявина, В. В., Бережная, А. Г., Жихарева, Е.А. Активированный уголь марки “NORIT В Test EUR” как электродный материал суперконденсатора. *Электрохим. энергетика*. 2018. Т. 18. № 4. С. 192. [Chernyavina, V.V., Berezhnaya, A.G., and Zhikhareva, E.A., Activated carbon “NORIT В Test EUR” as an electrode material for supercapacitors, *Russ. J. Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 4, p. 192.]
7. Чайка, М.Ю., Воробьев, А.Ю., Силютин, Д.Е., Небольсин, В.А. Разработка лабораторного технологического маршрута изготовления нанопористых электродов суперконденсаторов. *Вестник ВГУ*. 2012. Т. 7, № 2. С. 79. [Chayka, M.Yu., Vorobjev, A.Yu., Silyutin, D.E., and Nebolsin, V.A., Development of the laboratory technological route for supercondensers nanoporous electrodes manufacturing, *Russ. J. Vestnik VSU*, 2012, vol. 7, no. 2, p. 79.]

8. Янилкин, И.В., Саметов, А.А., Школьников, Е.И. Влияние количества связующего фторопласта Ф4 в угольных электродах на характеристики суперконденсаторов. *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. №2. С. 336. [Yanilkin, I.V., Sametov, A.A., and Shkol'nikov, E.I., Impact of F-4 fluoroplast in carbon electrodes on the supercapacitors characteristics, *Russ. J. applied chemistry*, 2015, vol. 88, no. 2. p. 336.]
9. Lalitha, M. and Lakshmi pathi, S., Interface energetics of [Emim]⁺[X][−] and [Bmim]⁺[X][−] (X = BF₄, Cl, PF₆, TfO, Tf₂N) based ionic liquids on graphene, defective graphene, and graphyne surfaces, *J. Molecular liquids*, 2017, vol. 236, p. 124.
10. Lam, P.H., Tran, A.T., Walczyk, D.J., Miller, A.M., and Yu, L., Conductivity, viscosity, and thermodynamic properties of propylene carbonate solutions in ionic liquids, *J. Molecular liquids*, 2017, vol. 246, p. 215.
11. Di Leo, R.A., Marschilok, A.C., Takeuchi, K.J., and Takeuchi, E.S., Battery electrolytes based on saturated ring ionic liquids: Physical and electrochemical properties, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 109, p. 27.
12. Pitawela, N.R. and Shaw, S.K., Imidazolium triflate ionic liquid's capacitance–potential relationships and transport properties affected by cation chain lengths, *ACS Meas. Sci*, 2021, vol. 1, p. 117.

ПРОХОЖДЕНИЕ ДИФФУЗИОННО-МИГРАЦИОННОГО ТОКА ЧЕРЕЗ СИСТЕМУ ЭЛЕКТРОД/МЕМБРАНА/РАСТВОР. ЧАСТЬ 1: ЭВОЛЮЦИЯ В ИНТЕРВАЛЕ КОРОТКИХ ВРЕМЕН. БИНАРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ (ОДИНАКОВЫЕ ПОДВИЖНОСТИ)

© 2024 г. М. А. Воротынцев^{а, *}, П. А. Задер^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 15.11.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 27.12.2023 г.

Предложенный недавно экспресс-метод экспериментального определения коэффициентов диффузии электроактивных ионов внутри мембраны и их коэффициентов распределения на границе мембрана/раствор (*Электрохимия*, 2022, 58, 870 / *Russ. J. Electrochem.*, 2022, 58, 1103) основан на сопоставлении измерений нестационарного тока в системе электрод/мембрана/раствор электролита после скачка потенциала с теоретическими выражениями для зависимости тока от времени. В предыдущих работах применение этого метода для изучения транспорта бромид-аниона через мембрану проводилось в условиях селективной проницаемости (пермселективности) мембраны для неэлектроактивных противоионов, когда напряженность электрического поля внутри нее подавлена их высокой концентрацией, так что движение коионов (бромид-анионов), имеющих внутри мембраны гораздо более низкую концентрацию, происходит по диффузионному механизму, для которого имеются решения в аналитической форме. В данной работе впервые рассмотрен нестационарный электродиффузионный транспорт двух однозарядных ионов (например, фонового катиона M^+ и электроактивного аниона X^-) с одинаковыми коэффициентами диффузии внутри мембраны, где в этой пространственной области индуцируется нестационарное электрическое поле, что приводит к отклонению от предсказаний для диффузионного механизма. Установлено, что в интервале коротких времен после скачка потенциала от равновесного состояния мембраны до режима предельного тока, когда толщина нестационарного диффузионного слоя значительно меньше, чем толщина мембраны, нестационарные распределения концентраций ионов и напряженности электрического поля как функции двух переменных (пространственной x и временной t) могут быть выражены через функцию одной переменной $Z(z)$, где $z = x/(4Dt)^{1/2}$, вид которой в зависимости от отношения поверхностной концентрации компонента X к плотности фиксированного заряда внутри мембраны (X_m/C_f) был найден численным интегрированием. Предельный ток меняется во времени по формуле Коттрелла ($I \sim t^{-1/2}$); зависимость безразмерной амплитуды тока i от параметра X_m/C_f найдена численным расчетом, предложена также приближенная аналитическая формула. В частности, показано, что при малой концентрации коионов у границы мембрана/раствор электролита по сравнению с концентрацией фиксированных заряженных групп мембраны ($X_m/C_f \ll 1$) проходящий ток близок к предельному диффузионному, тогда как при выполнении противоположного условия ($X_m/C_f \gg 1$) миграционный вклад в потоки ионов приводит к удвоению предельного тока.

Ключевые слова: нестационарный транспорт ионов внутри мембраны, хроноамперометрия, коэффициенты диффузии коионов и противоионов в мембране, миграционный перенос ионов, распределение ионов между мембраной и раствором, кроссовер, диффузионная проницаемость мембран

DOI: 10.31857/S0424857024070043, EDN: PPWWIY

PASSAGE OF DIFFUSION-MIGRATION CURRENT ACROSS ELECTRODE/MEMBRANE/SOLUTION SYSTEM. PART 1: SHORT-TIME EVOLUTION. BINARY ELECTROLYTE (EQUAL MOBILITIES)

© 2024 г. М. А. Vorotyntsev^{a,*}, P. A. Zader^a

^a*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^{*}*e-mail: mivo2010@yandex.com*

Received November 15, 2023; revised December 6, 2023; accepted December 27, 2023

Express-method proposed recently for experimental determination of diffusion coefficients of electroactive ions inside a membrane and their distribution coefficients at the membrane/solution boundary (*Russ. J. Electrochem.*, 2022, 58, 1103) is based on comparison of measured non-stationary current for the electrode/membrane/electrolyte solution system after a potential step with theoretical expressions for the current-time dependence. Application of this method for the study of bromide-anion transport across the membrane was performed in the previous work under the condition of the permselectivity of the membrane where the amplitude of the electric field inside its space was suppressed owing to a high concentration of non-electroactive counterions. Then, the coion (bromide anion) transport corresponded to the diffusional mechanism, for which the solution was available in an analytical form. This study considers for the first time a non-stationary electrodiffusional transmembrane transport of two singly charged ions (e.g. background cation M^+ as the counterion and electroactive anion X^- as the coion) having identical values of their diffusion coefficients where the current passage induces a transient electric field in this spatial region, resulting in a deviation from predictions for the diffusional mechanism. It has been established that within the short time interval after a potential step from the equilibrium state of the membrane to the limiting current regime where the thickness of the non-stationary diffusion layer is significantly smaller than the thickness of the membrane, non-stationary distributions of the ion concentrations and of the electric field strength as a function of two variables (spatial and temporal ones, x and t) can be expressed via a function of one variable, $Z(z)$, where $z = x/(4Dt)^{1/2}$, the form of which, depending on the ratio of the surface concentration of component X to the fixed charge density inside the membrane (X_m/C_f) has been found by numerical integration. The limiting current varies with time according to the Cottrell formula ($I \sim t^{-1/2}$); dependence of the dimensionless current amplitude, i , on the ratio, X_m/C_f , has been found via numerical calculation; approximate analytical formula has also been proposed. In particular, it has been shown that the passing current is close to the diffusion-limited one for a low concentration of coions at the membrane/electrolyte solution boundary with respect to the concentration of immobile charged groups inside the membrane ($X_m/C_f \ll 1$), whereas the migrational contribution to the ionic fluxes doubles the limiting current if the opposite condition ($X_m/C_f \gg 1$) is fulfilled.

Keywords: non-stationary ionic transport inside membrane, chronoamperometry, diffusion coefficients of coions and counterions in membrane, migrational ion transfer, ionic distribution between membrane and solution, crossover, diffusional permeability of membrane

ВВЕДЕНИЕ

В перезаряжаемых химических источниках тока типа проточных редокс-батарей, использующих электроактивный компонент в растворенном состоянии, важной проблемой является минимизация кроссовера, т.е. нежелательного переноса компонентов католита и анолита (кроме ионов, необходимых для прохождения тока через мембрану) в противоположную камеру устройства [1, 2]. Знание параметров кроссовера необходимо для моделирования как МЭБ [3–5], так и их стэков [6, 7]. Минимизация кроссовера достигается как за счет новых мембранных материалов [8–10], так и благодаря модификации мембран [11–13].

Для измерения параметров кроссовера — прежде всего, диффузионной проницаемости мембраны для ионного или нейтрального компонента — был разработан ряд методов [14–20], требующих специального громоздкого оборудования. Другим вариантом экспериментального изучения диффузионного транспорта того или иного компонента раствора сквозь тонкую пленку является осаждение ее на поверхность стационарного или вращающегося дискового электрода из раствора [21–25].

Недавно нашей группой был разработан экспресс-метод измерения параметров транспорта электроактивного коиона через мембрану, при котором мембрана прижимается механически к гладкой поверхности электрода, а затем ее вторая

поверхность приводится в контакт с раствором электролита, содержащим изучаемый электроактивный компонент [26, 27]. Для изучения характеристик электроактивного компонента внутри мембраны проводится хроноамперометрический эксперимент: в начальном состоянии потенциал электрода отвечает нулевому току; в определенный момент потенциал скачком изменялся до постоянного во времени достаточно положительного значения, чтобы через мембрану проходил нестационарный предельный ток, лимитируемый транспортом электроактивного компонента через мембрану.

В работах [26, 27] были проведены экспериментальные исследования транспорта бромид-аниона и молекул брома через перфторированную сульфокатионообменную мембрану в контакте с серией водных растворов $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ с различными концентрациями HBr . Ввиду высокой концентрации протонов внутри мембраны по сравнению с концентрацией Br^- трансмембранный перенос этого электроактивного компонента происходил под действием градиента его концентрации. Благодаря линейности нестационарного уравнения Фика, описывающего временную эволюцию этой концентрации, для этой характеристики имеются аналитические формулы как для коротких времен, где ток изменяется пропорционально $t^{-1/2}$ (закон Коттрелла), так и для промежутка больших времен, где ток выходит на стационарный режим. Кроме того, в работе [27] были получены в аналитическом виде как точные решения, так и новые приближенные выражения для токовых и зарядовых характеристик. Их использование позволило установить величины как коэффициентов диффузии ионов Br^- и молекул Br_2 внутри мембраны, так и коэффициента распределения ионов Br^- на границе мембрана/раствор.

Подобная ситуация, когда внутри мембраны доминирующим подвижным ионным компонентом является фоновый противоион (например, протон), концентрация которого намного превышает концентрацию электроактивного компонента, реализуется далеко не всегда. При нарушении этого условия, когда концентрации электроактивного катиона и фонового противоиона сопоставимы между собой, нельзя пренебрегать миграционным вкладом в потоки ионов, в частности для электроактивного компонента, так что необходимо описывать транспорт на основе электродиффузионных уравнений, когда движение ионов происходит под действием

как градиента концентрации (диффузия), так и электрического поля, индуцированного ионным транспортом. В частности, такая проблема возникает — в общем случае — при контакте мембраны с раствором бинарного электролита (например, однозарядного: MX).

Необходимость включения в рассмотрение миграционные вклады в потоки всех ионов резко усложняет аналитическое решение транспортных уравнений из-за нелинейности соответствующего вклада в потоки, пропорционального произведению напряженности электрического поля на локальную концентрацию ионного компонента. Поэтому число систем, для которых при электродиффузионном транспорте удастся получить решение в аналитической форме, весьма мало.

Литературные примеры таких решений относятся к ионному транспорту *внутри раствора бинарного электролита* (кроме того, в растворе могут находиться *нейтральные* компоненты в виде молекул, которые не влияют на распределение электрического поля). В частности, для сильных бинарных электролитов были получены аналоги решения Коттрелла для интервала *коротких времен*, когда толщина нестационарного диффузионного слоя все еще гораздо меньше толщины стационарного диффузионного слоя (регулируемого вынужденной или естественной конвекцией в растворе) [28, 29]. В то же время для ионного транспорта внутри ионообменных мембран в литературе имеются только *численные* решения, например в работе [30].

Целью данной работы было исследовать в аналитическом виде функциональное поведение нестационарных профилей тока, концентраций ионов и напряженности электрического поля внутри мембраны при хроноамперометрическом режиме для интервала коротких времен, если мембрана контактирует с раствором симметричного бинарного электролита MX , ионы которого обладают *одинаковыми* по величине коэффициентами диффузии внутри мембраны. Решение такой задачи представляет непосредственный интерес для экспериментального исследования параметров кроссовера катиона в такой системе (рис. 1) с помощью метода, предложенного в работе [26] (стационарный ток через мембрану для такой системы тоже может быть выражен в аналитическом виде). Кроме того, такое *аналитическое* решение для нестационарного режима представляет большую ценность при *численных* расчетах как модельная задача для проверки корректности алгоритма вычислений [31].

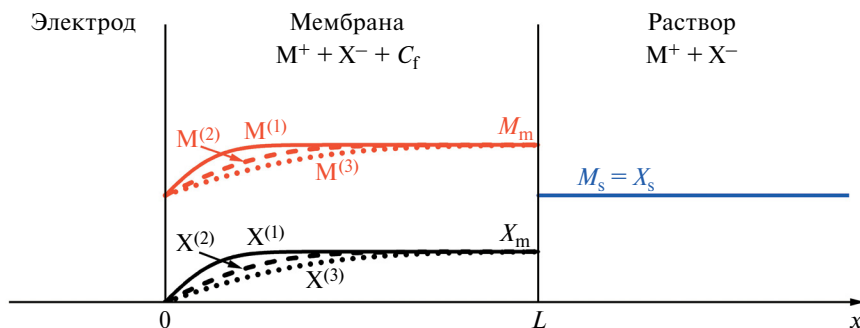


Рис. 1. Схема системы электрод/мембрана/раствор бинарного электролита. Показаны профили концентраций фоновых противоионов M ($M^{(1)}$, $M^{(2)}$ и $M^{(3)}$) и электроактивных коионов X ($X^{(1)}$, $X^{(2)}$ и $X^{(3)}$) для трех моментов времени после скачка потенциала: $0 < t^{(1)} < t^{(2)} < t^{(3)}$.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Конфигурация системы

В соответствии с экспериментальным устройством для измерения параметров кроссовера, где поперечный размер поверхности электрода намного превосходит толщину мембраны [26, 27], предполагается, что все характеристики ионной системы в ходе амперометрического процесса зависят от одной пространственной координаты x , направленной перпендикулярно обеим границам мембраны — с электродом при $x = 0$ и с раствором электролита при $x = L$, т.е. система однородна в любой плоскости, параллельной границам раздела сред.

Кроме того, все характеристики зависят от времени t , где за начало отсчета $t = 0$ принимается скачок потенциала. До скачка поддерживается “режим разомкнутой цепи”, при котором через цепь не проходит электрический ток, так что на электроде не происходит электрохимических превращений, в частности электроактивного компонента X . В результате внутри мембраны ионная система находится в состоянии равновесия, при котором отсутствуют градиенты концентраций ионных компонентов M и X , т.е. их концентрации M_m и X_m постоянны во всех точках внутри мембраны, тогда как напряженность электрического поля равна нулю: $E = 0$ при $0 < x < L$.

Ионный обмен на границе мембрана/раствор

Будет предполагаться, что концентрации ионов внутри раствора (при $x > L$) постоянны: $M_s = X_s = MX_s^0$ (где MX_s^0 — концентрация сильного электролита MX в объеме раствора) — вплоть до ДЭС на границе мембрана/раствор. Известно, что такое приближение не

выполняется во многих системах, где проводится ионный транспорт через мембрану, например при протекании ламинарного раствора электролита в канале параллельно поверхности мембраны, когда внутри раствора формируется диффузионный пограничный слой. Справедливость предположения об отсутствии перепада концентрации электролита внутри раствора в экспериментальной установке работ [26, 27], обусловленная интенсивным перемешиванием раствора внутри электрохимической ячейки, была доказана как независимостью измеряемого предельного стационарного тока от интенсивности перемешивания, так и отсутствием флуктуаций этого тока во времени, которые наблюдаются при реакции на поверхности электрода в отсутствие мембраны.

Будет также предполагаться, что из-за малой толщины ДЭС на этой границе будет происходить интенсивный обмен ионами обоих типов между поверхностными слоями обеих сред, так что поверхностные концентрации внутри мембраны M_m и X_m связаны с концентрациями внутри раствора M_s и X_s стандартными соотношениями равновесия, т.е. условиями равенства электрохимических потенциалов каждого компонента i ($i = M$ или X) в двух средах: $\mu_{i(s)}$ в растворе и $\mu_{i(m)}$ в мембране. Если рассмотреть равновесие по процессу переноса электронейтральной пары катион M^+ и анион X^- через эту границу, то в рамках модели идеально гомогенной мембраны, соответствующей теории Теорелла-Майера-Сиверса (без учета эффектов конденсации ионов по теории Доннана-Маннинга), получится соотношение, содержащее константу Доннана K_{MX} [32, 33] для распределения этой пары на границе мембрана/раствор K_{MX} :

$$M_m X_m = K_{MX} (MX_s^0)^2, \quad (1)$$

$$RT \ln K_{MX} = \mu_{MX(s)}^0 + RT \ln \gamma_{MX(s)} - \mu_{M(m)}^0 - \mu_{X(m)}^0 - RT \ln (\gamma_{M(m)} \gamma_{X(m)}), \quad (2)$$

где $\mu_{MX(s)}^0 = \mu_{M(s)}^0 + \mu_{X(s)}^0$ и $\gamma_{MX(s)} = \gamma_{M(s)} \gamma_{X(s)}$ – термодинамические параметры электролита в растворе в целом, $\mu_{i(\alpha)}^0$ и $\gamma_{i(\alpha)}$ – стандартные химические потенциалы (μ^0) или коэффициенты активности (γ) катиона ($i = M$) или аниона ($i = X$) в мембране ($\alpha = m$) или в растворе ($\alpha = s$).

Концентрации ионов в фазе мембраны M_m и X_m связаны условием электронейтральности:

$$M_m = X_m + C_f, \quad (3)$$

где C_f – (удельная) обменная емкость мембраны, т.е. объемная концентрация заряженных групп внутри мембраны. Для конкретности рассматривается случай катионообменной мембраны, когда эти группы при ионизации заряжаются отрицательно. Предполагается, что все эти ионогенные группы мембраны находятся в заряженном состоянии, не могут перемещаться в пространстве и распределены равномерно по объему мембраны.

Комбинация уравнений (1) и (3) позволяет получить выражения для равновесных концентраций ионов M^+ и X^- внутри мембраны (M_m и X_m):

$$\begin{aligned} X_m &= -\frac{1}{2} C_f + [(\frac{1}{2} C_f)^2 + K_{MX} (MX_s^0)^2]^{1/2}, \\ M_m &= \frac{1}{2} C_f + [(\frac{1}{2} C_f)^2 + K_{MX} (MX_s^0)^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Высокая селективная проницаемость (перм-селективность) мембраны для противоионов, когда концентрация коионов X внутри мембраны при равновесии с раствором много меньше концентрации противоионов M ($X_m \ll M_m \cong C_f$), имеет место при условии:

$$2 (K_{MX})^{1/2} MX_s^0 \ll C_f. \quad (5)$$

При выполнении противоположного неравенства:

$$C_f \ll 2 (K_{MX})^{1/2} MX_s^0 \quad (6)$$

обе концентрации внутри мембраны близки между собой и существенно превышают концентрацию заряженных групп: $X_m \cong M_m \gg C_f$.

Следует учитывать, что для мембран с малыми поперечными размерами пор (порядка 1 нм), в которых находится водный раствор с ионами M^+ и X^- и которые окружены полимерной матрицей с

низкой величиной диэлектрической постоянной, энергии сольватации ионов могут существенно понижаться по сравнению с величинами в объеме водного раствора, что делает вероятным очень малые (по сравнению с единицей) значения константы распределения Доннана K_{MX} : $K_{MX} \ll 1$. Это означает возможность существенного расширения области высокой селективной проницаемости (пермселективности) мембраны для противоионов, в том числе на случай, когда концентрация электролита в водном растворе MX_s^0 сопоставима с концентрацией заряженных групп внутри мембраны C_f .

Далее будет предполагаться, что равновесные соотношения (4) для концентраций ионов внутри поверхностного слоя мембраны X_m и M_m остаются приблизительно применимыми и при прохождении тока ввиду малой толщины межфазной области по сравнению с толщиной мембраны L , что означает сохранение равновесия по межфазному обмену ионами.

Уравнения ионного транспорта внутри мембраны и граничные/начальные условия

После сборки экспериментальной установки [26, 27] накладывается режим разомкнутой цепи, так что на границе электрод/мембрана ($x = 0$) не происходит электрохимических превращений, и ток равен нулю. В момент времени $t = 0$ накладывается скачок потенциала большой амплитуды, что приводит к прохождению предельного тока, при котором концентрация электроактивного компонента X падает практически до нуля на границе мембрана/электрод (при $x = 0$):

$$X(0, t) = 0 \text{ при всех } t > 0. \quad (7)$$

В то же время внутри противоположного поверхностного слоя мембраны у границы с водным раствором сохраняется равновесное значение X_m , задаваемое формулой (4):

$$X(L, t) = X_m \text{ при всех } t > 0. \quad (8)$$

Таким образом, возникает перепад концентраций ионного компонента X поперек мембраны, что приводит к его диффузионному транспорту в сторону поверхности электрода. Однако во всех точках внутри мембраны должно выполняться условие локальной электронейтральности:

$$M(x,t) = X(x,t) + C_i \text{ при } 0 < x < L, t > 0. \quad (9)$$

Поэтому внутри мембраны индуцируется электрическое поле $E(x,t)$, которое приводит как к перераспределению компонента M (который не реагирует на электроде) для выполнения условия (9), так и к дополнительному миграционному вкладу в поток ионов X .

Нестационарные распределения концентраций обоих ионов и электрического поля описываются системой уравнений, включающих условие (9), уравнения непрерывности (законы сохранения компонента i) (10) и уравнения электродиффузионного транспорта в модели Нернста-Планка-Эйнштейна (11) [33, 34]:

$$\partial C_i / \partial t = -\partial J_i / \partial x, \quad (10)$$

$$J_i = -D_i \partial C_i / \partial x + (z_i F / RT) D_i C_i E, \quad (11)$$

где $C_i(x,t)$ — концентрация компонента i в точке x в момент времени t , $J_i(x,t)$ — соответствующие потоки, которые включают диффузионный и миграционный вклады, зависящие от параметров данного компонента i : D_i — коэффициент диффузии внутри мембраны, z_i — зарядность (со знаком плюс или минус), F — постоянная Фарадея, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, $E(x,t)$ — локальное значение напряженности электрического поля.

В данной работе рассматривается случай сильного бинарного электролита MX с зарядами $z_M = 1$, $z_X = -1$ и одинаковыми коэффициентами диффузии компонентов $D_M = D_X = D$. Равенство коэффициентов диффузии представляет разумное приближение для многих пар неорганических ионов (кроме ионов H_3O^+ и OH^- с их аномальной подвижностью), например катионов щелочных металлов и анионов малого размера (ионы галоидов, NO_3^- , HSO_4^- и др.), поскольку для них коэффициенты диффузии различаются сравнительно мало, а в окончательные формулы (как показано ниже) входит квадратный корень из этого параметра. Такое приближение резко упрощает теоретический анализ явлений ионного транспорта. Поэтому такой подход широко используется в качестве первого этапа теории — так, например, аналогичная проблема описания нестационарного предельного тока в интервале коротких времен в растворе бинарного электролита была решена сначала для одинаковых

коэффициентов диффузии [28], а обобщение на случай различающихся коэффициентов диффузии было предложено позднее [29]. При использовании результатов данной работы для интерпретации данных для электролитов с различающимися коэффициентами диффузии ионных компонентов найденное значение коэффициента D представляет, очевидно, “эффективное среднее значение между реальными величинами D_M и D_X ”.

Тогда уравнения (10), (11) принимают вид:

$$\begin{aligned} \partial X / \partial t &= -\partial J_X / \partial x, \\ J_X &= -D \partial X / \partial x - D X F E / RT, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \partial M / \partial t &= -\partial J_M / \partial x, \\ J_M &= -D \partial M / \partial x + D M F E / RT. \end{aligned} \quad (13)$$

Плотность тока I задается выражением:

$$I = F (J_M - J_X). \quad (14)$$

Комбинация уравнений непрерывности (12) и (13) с производной по времени от уравнения локальной электронейтральности (9) показывает, что $\partial I / \partial x = 0$, т.е. плотность тока одинакова во всех точках внутри мембраны в любой момент времени: $I(t)$, тогда как плотности потоков обоих компонентов и напряженность электрического поля изменяются в пространстве.

Перечисленные ниже начальные и граничные условия были обоснованы выше: равенства (15) являются следствием условия сохранения равновесия по обмену ионов на границе мембрана/раствор при $x = L$; соотношения (16) обусловлены тем, что прохождение тока через границу электрод/мембрана происходит за счет разряда компонента X (миграционный вклад в его поток на этой границе зануляется из-за условия (17)), тогда как поток противоионного компонента M при $x = 0$ равен нулю; равенство (17) представляет условие максимальности проходящего (нестационарного) тока, связанное с обращением в нуль концентрации компонента X на этой границе при $x = 0$, тогда как равенства (18) отражают равновесное распределение концентраций M и X внутри мембраны до скачка потенциала, т.е. отсутствие градиентов концентраций при $t = 0$:

$$M = M_m, X = X_m \text{ при } x = L \text{ и любом } t > 0, \quad (15)$$

$$J_M = 0, I(t)/F = -J_X = D \partial X / \partial x \quad (16)$$

при $x = 0$ и любом $t > 0$,

$$X = 0 \text{ при } x = 0 \text{ и любом } t > 0, \quad (17)$$

$$M = M_m, X = X_m \text{ при } t = 0 \text{ и любом } 0 < x < L. \quad (18)$$

Подстановка выражений для потоков (12) и (13) в формулу (14) для тока и учет равенства: $\partial X / \partial x = \partial M / \partial x$, следующего из уравнения (9), дают выражение для напряженности электрического поля как функций x и t :

$$FE(x,t)/RT = I(t) (F D)^{-1} [2X(x,t) + C_f]^{-1}. \quad (19)$$

Его подстановка в соотношения (12) приводит к уравнению для распределения концентрации электроактивного компонента внутри мембраны $X(x,t)$, в которое входит неизвестная заранее функция $I(t)$, связанная соотношением (16) с производной $\partial X / \partial x$ при $x = 0$:

$$\begin{aligned} \partial X / \partial t = D \partial^2 X / \partial x^2 - \\ - I(t) F^{-1} C_f [2X(x,t) + C_f]^{-2} \partial X / \partial x. \end{aligned} \quad (20)$$

Решение для интервала коротких времен

В течение этого интервала времени нестационарный диффузионный слой, т.е. область внутри мембраны, где концентрация электроактивного компонента X уже существенно уменьшилась относительно ее начального (равновесного) значения X_m , очень тонок по сравнению с толщиной мембраны L . В этом случае граничное значение в условиях (15) и (18) можно заменить тем же условием при очень больших значениях координаты x :

$$X = X_m \text{ при } x \rightarrow \infty \text{ для любого } t > 0, \quad (21)$$

$$X = X_m \text{ при } t = 0 \text{ и любом } 0 < x < \infty, \quad (22)$$

а условия (16) и (17) для концентрации X или потока J_X сохраняются.

Отметим, что при нулевой концентрации фиксированных заряженных групп ($C_f = 0$) последнее слагаемое в уравнении (20) зануляется,

и получается обычное нестационарное уравнение диффузии Фика. В то же время ввиду перехода условия электронейтральности в форму: $M(x,t) = X(x,t)$ для всех значений обоих аргументов напряженность электрического поля по формуле (19) не зануляется, т.е. по-прежнему имеет место электродиффузионный транспорт. Такая задача, отвечающая амперометрическому отклику для раствора бинарного электролита MX (с возможным присутствием электронейтральных компонентов, в том числе электроактивных), была решена в работе [28] для случая одинаковых величин коэффициентов диффузии компонентов M и X , тогда как в работе [29] был рассмотрен более общий случай различных величин D_M и D_X .

При ионном транспорте внутри мембраны величина C_f отлична от нуля, так что последний член в уравнении (20) отличен от нуля, причем он содержит — помимо производной $\partial X / \partial x$ — сомножитель, зависящий от неизвестной функции $X(x,t)$, а также от неизвестной функции $I(t)$. Поэтому уравнение (20) является нелинейным, так что — в отличие от проблемы для раствора электролита — нельзя использовать стандартные методы решения уравнений в частных производных, в частности метод преобразования Лапласа.

Подход к решению проблемы электродиффузионного транспорта в системе с двумя подвижными ионами при наличии однородной плотности неподвижного заряда и постоянных значениях концентраций на границе (условия (17), (21) и (22)) был предложен в работах [35, 36], где было строго доказано, что существует — притом единственное — решение в виде функции одной переменной вида $x/t^{1/2}$. Нахождение этой функции было произведено [37] для случая, когда оба подвижных иона представляют компоненты редокс-пары, т.е. превращаются друг в друга обратимо на поверхности электрода. Присутствие каких-либо индифферентных ионов, которые не участвуют в электродном процессе, не допускается. Указанная функция одной переменной была затем найдена численным методом, основанным на итерационной процедуре (Sinc method).

Следует отметить, что для мембраны, находящейся в контакте с раствором электролита, система, рассмотренная в работах [35–37], по существу мало реальна, поскольку предполагает, что внутри мембраны имеются два подвижных иона с зарядами одного знака (помимо неподвижного заряда противоположного знака), тогда как внутри раствора обязательно должен быть противоион с зарядом другого знака, который

при этом не должен проникать внутрь мембраны. В реальных системах с двумя подвижными ионами, как правило, внутри раствора имеется бинарный электролит, оба компонента которого (катион и анион!) проникают внутрь мембраны. Именно такая система анализируется в данной работе.

Для решения уравнения в частных производных (20) используем тот же метод (similarity substitution [37]) перехода к неизвестной безразмерной функции одной переменной, представляющей коттрелловскую комбинацию переменных x и t , а именно:

$$X(x,t) = C_f Z(z), \quad (23)$$

где $z = x/(4Dt)^{1/2}$.

Тогда при $x = 0$ имеем $\partial X/\partial x = C_f (4Dt)^{1/2} dZ/dz$ при $z = 0$, так что формула (16) дает в явном виде зависимость нестационарного предельного тока от времени, которая имеет вид закона Коттрелла, где безразмерный параметр i , не зависящий от времени, характеризует интенсивность тока $I(t)$:

$$I(t) = FC_f (D/4t)^{1/2} i, \quad (24)$$

где $i = dZ/dz$ при $z = 0$.

Формула (23) превращает уравнение (20) в обыкновенное дифференциальное уравнение относительно функции $Z(z)$, содержащее безразмерный параметр i :

$$d^2Z/dz^2 + [i(2Z + 1)^{-2} + 2z] dZ/dz = 0. \quad (25)$$

Условия (17), (21) и (22) принимают вид:

$$Z = 0, dZ/dz = i \text{ при } z = 0, \quad (26)$$

$$Z = X_m/C_f \text{ при } z \rightarrow \infty. \quad (27)$$

Решение уравнения второго порядка (25) удовлетворяет всем трем условиям (26) и (27) для заданной величины безразмерной концентрации X_m/C_f только при определенной величине безразмерного тока i , и наоборот, для заданной величины параметра i существует предел $Z(z)$ при больших значениях аргумента, равный $Z(\infty) = X_m/C_f$. В частности, нулевому значению концентрации на границе мембрана/раствор ($X_m = 0$) отвечает нулевой ток: $i = 0$.

С практической точки зрения удобно задаваться серией положительных значений параметра i , и для каждого из них решать задачу Коши (Cauchy), т.е. проводить интегрирование уравнения (25) с двумя условиями (26) на одной границе — по заданным значениям функции Z и ее производной при $z = 0$, находя в результате значение $Z(\infty) = X_m/C_f$. Эта операция была произведена в Mathcad с помощью стандартной функции Odesolve для решения обыкновенных дифференциальных уравнений.

При заданном значении параметра i найденная зависимость $Z(z)$ позволяет построить набор распределений концентрации $X(x,t)$ при различных значениях времени $t = t_1, t = t_2, \dots$

Распределение напряженности электрического поля дается формулой (19), которую можно переписать в виде:

$$FE(x,t)/RT = (4Dt)^{-1/2} i [2Z(z) + 1]^{-1}. \quad (28)$$

В частности, напряженность поля внутри мембраны у ее границы с электродом:

$$FE(0,t)/RT = I(t)(FDC_f)^{-1} = (4Dt)^{-1/2} i$$

пропорциональна предельному току $I(t)$, т.е. спадает во времени по закону Коттрелла (как $t^{-1/2}$), а ее амплитуда пропорциональна безразмерному параметру — амплитуде тока i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок 2а иллюстрирует зависимости концентрации X от пространственной координаты x в любой момент времени t в безразмерных переменных, т.е. в виде $Z = X/C_f$ от $z = x/(4Dt)^{1/2}$ для набора значений безразмерного тока i . При увеличении параметра i (т.е. предельного тока) от очень малых значений (например, 0.01) до сравнительно больших (например, 100) наблюдается монотонное увеличение концентрации электроактивного компонента Z при всех значениях координаты z , в частности ее верхнего предела $Z(\infty) = X_m/C_f$. Это означает, что при фиксированной плотности фиксированных зарядов C_f увеличение граничной концентрации X_m приводит к росту как предельного тока I (в тот же момент времени), так и концентрации X во всех точках внутри мембраны.

Другой результат на основе рис. 2а менее очевиден: во всем (очень широком) рассмотренном

интервале значений параметра i форма кривой $Z(z)$ остается практически постоянной: после линейного роста при малых значениях координаты z (много меньше 1) наклон начинает быстро спадать — с очень резким выходом на плато уже при значении координаты z , близком к 2.

Для проверки степени близости форм при различных значениях параметра i , а следовательно, и параметра X_m/C_f на рис. 2б построены графики зависимостей нормированных распределений концентрации $Z/Z(\infty)$ от z для того же набора значений i , как на рис. 2а. Наблюдается явная близость всего набора кривых: наибольшее различие между кривыми при одном и том же значении координаты z (при значении z около 0.5–0.6) не превышает 0.06, тогда как амплитуда изменения величины $Z/Z(\infty)$ в полном интервале значений координаты z равна 1.

Иная картина наблюдается при нормировке распределений концентрации с использованием

параметра i , т.е. графиков зависимостей Z/i от z (рис. 2в). В этом случае из граничного условия (26) следует, что при малых значениях координаты z функция Z/i изменяется как z , т.е. одинаково при всех значениях параметра i . Однако при малых значениях i это линейное изменение Z от z растягивается до значений z порядка 0.5, тогда как при больших значениях параметра i график очень быстро начинает отходить от линейной зависимости. В результате при малых значениях i эти графики выходят при больших значениях координаты z на величины, близкие к $\frac{1}{2} \pi^{1/2} \cong 0.89$, тогда при больших значениях i график приближается к значениям около 0.45.

На рис. 3а показана зависимость безразмерного тока i от безразмерной поверхностной концентрации у границы мембрана/раствор X_m/C_f в билогарифмических координатах.

Как видно на рис. 3а, точки при очень малых значениях отношения X_m^∞/C_f лежат вблизи прямой: $i \cong 1.13 X_m/C_f$. Такой результат является

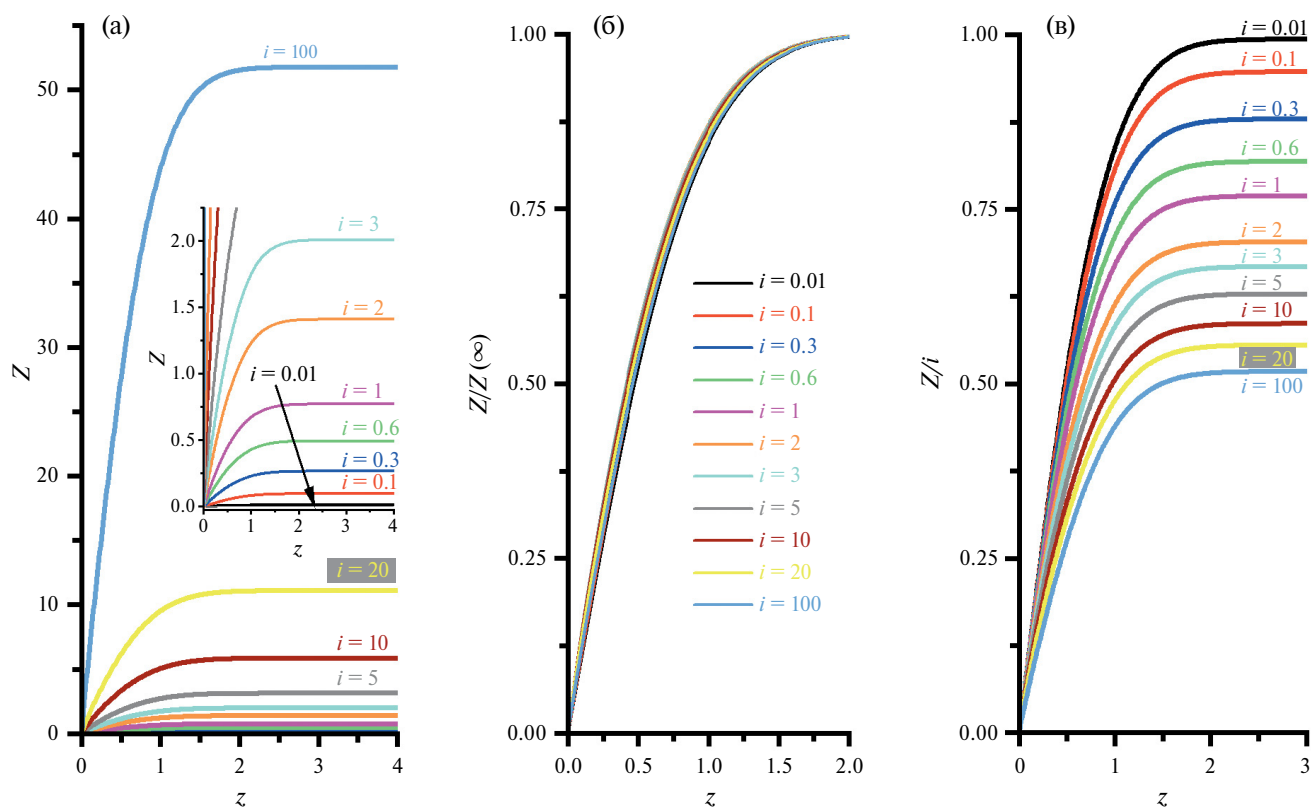


Рис. 2. (а) Зависимость безразмерной концентрации электроактивного компонента X , равной $Z = X/C_f$, от безразмерной комбинации пространственной (x) и временной (t) переменных: $z = x/(4Dt)^{1/2}$, формулы (23), для набора значений безразмерной амплитуды нестационарного тока i , определенной формулой (24). (б) Зависимость нормированной концентрации компонента X : $Z/Z(\infty)$ от координаты z для набора значений параметра i . (в) Зависимость отношения безразмерной концентрации компонента X к безразмерной амплитуде нестационарного тока $i(Z/i)$ от координаты z для набора значений параметра i . Значения параметра i указаны в таблице на каждом рисунке.

ожидаемым, так как при условии $X_m \ll C_f \cong M_m$ концентрация противоиона M близка к концентрации фиксированных зарядов при всех значениях координаты x внутри мембраны, т.е. существенно превосходит локальную концентрацию электроактивного компонента X , что приводит к резкому ослаблению напряженности электрического поля (пропорционально отношению X_m к C_f), т.е. к чисто диффузионному транспорту компонента X , для которого должно выполняться равенство: $i = 2\pi^{-1/2}Z(\infty) \cong 1.13X_m/C_f$.

Увеличение поверхностной концентрации X_m приводит к отклонению точек на рис. 3а вверх от указанной выше линейной зависимости $i = 2\pi^{-1/2}Z(\infty) \cong 1.13X_m/C_f$. При больших значениях отношения X_m/C_f происходит приближение к другой линейной зависимости: $i = 4\pi^{-1/2}Z(\infty) \cong 2.26X_m/C_f$. В этом случае поверхностные концентрации X_m и M_m близки

между собой и существенно больше, чем C_f ($X_m \cong M_m \gg C_f$). Поэтому в основной части мембраны (за исключением слоя около границы мембрана/электрод) система ведет себя как раствор бинарного электролита, в котором миграционный вклад в поток электроактивного компонента равен диффузионному вкладу, что зануляет поток неэлектроактивного противоиона M на границе мембрана/электрод, но удваивает предельный ток за счет увеличения потока компонента X .

На рис. 3б дается сравнение графиков функции $Z(z)$ (см. рис. 2а) и ее приближенного выражения $Z_{\text{appr}}(z)$, даваемого формулой (29):

$$Z_{\text{appr}}(z) \cong (X_m/C_f) \text{Erf}(z), \quad (29)$$

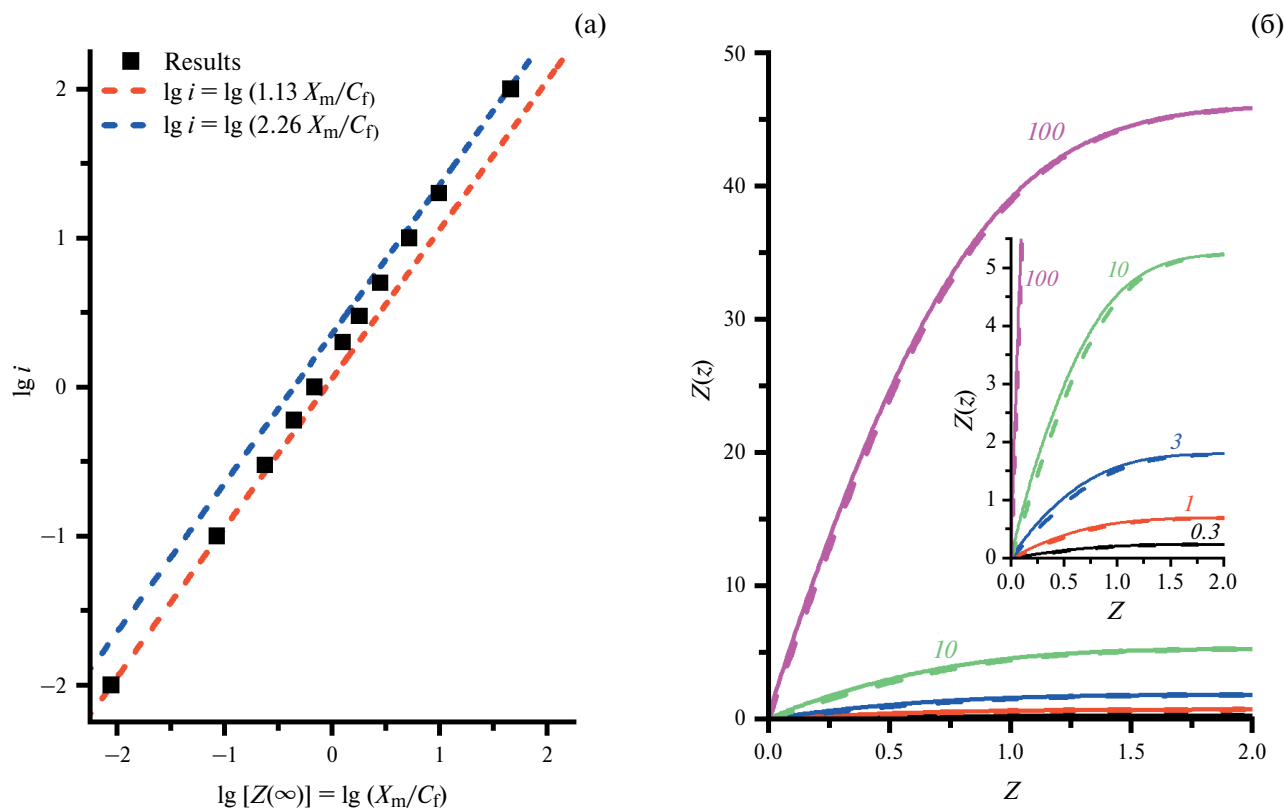


Рис. 3. (а) Зависимость безразмерной амплитуды нестационарного тока i от безразмерной поверхностной концентрации компонента X у границы мембрана/раствор X_m/C_f в билогарифмических (десятичных) координатах; пунктирные прямые линии отвечают формулам $i = 2\pi^{-1/2}X_m/C_f \cong 1.13X_m/C_f$ (красная) и $i = 4\pi^{-1/2}X_m/C_f \cong 2.26X_m/C_f$ (синяя). (б) Сравнение точного решения $Z(z)$ (см. подпись к рис. 2а; сплошные линии) с его приближенной формулой (30) (пунктирные линии) для набора значений параметра i : 0.3 (черные), 1 (красные), 3 (синие), 10 (зеленые) и 100 (маджента), которые указаны около графиков.

где $\text{Erf}(z)$ является нормированным решением (см. рис. 2б) при чисто диффузионном транспорте:

$$\text{Erf}(z) = (2\pi^{-1/2}) \int_0^z \exp(-y^2) dy \quad (30)$$

при значениях параметра i от 0.3 до 100.

Рисунок 3б показывает, что приближенная формула (29) для $Z_{\text{appr}}(z)$ неплохо симулирует поведение найденной численно функции $Z(z)$ во всей пространственной области для указанных значений параметра i в области средних и больших значений аргумента z . Отклонение приближенной функции $Z_{\text{appr}}(z)$ от точной $Z(z)$ по методу наименьших квадратов, нормированное на длину отрезка интегрирования (от $x = 0$ до $x = 2$) и на амплитуду изменения обеих функций на всем интервале их изменения, равную $Z(\infty)$, т.е.

$$\Delta(Z, Z_{\text{appr}}) = [Z(\infty)]^{-1} \left(\frac{1}{2} \int_0^2 [Z(z) - Z_{\text{appr}}(z)]^2 dz \right)^{1/2} \quad (31)$$

проходит через максимум порядка 0.04 при значениях параметра i около 3. Выбор отрезка $[0; 2]$ в формуле (31) обусловлен тем, что подынтегральная функция в формулу (31) наиболее велика именно внутри этого интервала, тогда как при $x > 2$ сравниваемые функции очень близки к 1, так что увеличение верхнего предела интегрирования по сравнению с 2 приводит к монотонному уменьшению нормированного отклонения $\Delta(Z, Z_{\text{appr}})$.

Малость величины $\Delta(Z, Z_{\text{appr}})$ по сравнению с 1 означает, что ненормированная (без множителя $Z(\infty)$ в знаменателе формулы (31)) амплитуда отклонения приближенного выражения $Z_{\text{appr}}(z)$ от точного $Z(z)$ много меньше $Z(\infty) = X_m/C_f$, т.е. амплитуды изменения каждой из этих функций на интервале z от 0 до бесконечности.

Таким образом, приближенная формула (29) для распределения безразмерной концентрации компонента X справедлива в широкой области значений координаты z и параметров системы. Только в тонком слое около границы мембрана/электрод ($z \ll 1$) отношение $Z(z)/Z_{\text{appr}}(z)$ существенно отклоняется вверх, особенно сильно при больших значениях величины $Z(\infty) = X_m/C_f$.

Рисунки 4а и 4б иллюстрируют эволюцию зависимости безразмерной концентрации компонента X (рис. 4а) или напряженности электрического поля E (рис. 4б) от пространственной переменной x в различные моменты времени для двух значений параметра i . Как и в случае чисто диффузионного переноса, нестационарный диффузионный слой на рис. 4а расширяется, как $t^{1/2}$ при неизменной форме распределения концентрации как функции x . Напротив, на рис. 4б для распределения электрического поля с ростом времени происходит не только расширение диффузионного слоя, т.е. области около границы мембрана/электрод, внутри которой интенсивность поля существенно возрастает по сравнению с ее величиной в объеме мембраны, но и изменение величины поля в объеме мембраны в зависимости от времени (ее монотонное убывание как $t^{-1/2}$).

Что касается нестационарного предельного тока (рис. 4в), то он убывает по закону Коттрелла (24), т.е. пропорционально $t^{-1/2}$, тогда как его амплитуда (при фиксированном времени t) определяется параметром i , т.е. отношением X_m/C_f .

Для практического использования результатов данной работы с целью определения параметров транспорта электроактивных ионов внутри мембраны на основе экспериментальных данных по методу работ [26, 27] желательно располагать соотношением между проходящим током $I(t)$ в интервале малых времен, т.е. его амплитудой i в формуле (24), и поверхностной концентрацией этого компонента X_m в виде аналитической формулы. Так как отношение этих величин i/X_m изменяется в очень широких пределах, приближенную формулу проще подбирать, например, для величины $i/[2\pi^{-1/2}Z(\infty)]$ как функции $Z(\infty) = X_m/C_f$. Согласно данным рис. 3а, эта функция монотонно возрастает от 1 до 2, причем растет линейно при малых значениях $Z(\infty)$ (точки на рис. 5а).

Очень хорошие результаты для симуляции этой численной зависимости (максимальное отклонение между значениями функций: ± 0.006 ; нормированное на число точек отклонение согласно методу наименьших квадратов (RSS/N) равно 1.2×10^{-5}) дает простая формула:

$$i/[2\pi^{-1/2}Z(\infty)] \cong 1 + Z(\infty)/\{a + [Z(\infty)]^b\}^{(1/b)} \quad \text{при } a = 1.3, b = 0.8, \quad (32)$$

которая соответствует красной пунктирной линии на рис. 5а.

Минимизация этого отклонения для приближенной функции вида (32) с произвольными значениями параметров a и b с использованием сочетания методов покоординатного спуска и золотого сечения в Mathcad дало $a = 1.259$, $b = 0.785$ при величине RSS/N , равной 6.7×10^{-6} (синяя линия на рис. 5а), т.е. точность улучшилась незначительно.

На рис. 5б дается сопоставление зависимостей амплитуды тока i от безразмерной поверхностной концентрации $Z(\infty) = X_m/C_f$, полученной численными расчетами (данные рис. 3а; точки на рис. 5б) или по формуле (33), следующей из формулы (32) (красная линия):

$$i \cong 2\pi^{-1/2} \{ Z(\infty) + [Z(\infty)]^2 / \{ a + [Z(\infty)]^b \}^{(1/b)} \} \quad \text{при } a = 1.3, b = 0.8 \quad (33)$$

с очень малой величиной отклонения между ними: $RSS/N = 1.1 \times 10^{-9}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализирована временная эволюция распределения концентраций ионов внутри мембраны и проходящего предельного тока в системе электрод/мембрана/раствор симметричного бинарного однозарядного электролита МХ с одинаковыми коэффициентами диффузии внутри мембраны после скачка потенциала из равновесного состояния (с нулевым током) в режим предельного тока, лимитируемого транспортом компонента Х через мембрану к поверхности электрода.

Для интервала достаточно коротких времен, когда толщина нестационарного диффузионного слоя намного меньше, чем толщина мембраны, показано, что распределение концентраций ионных компонентов

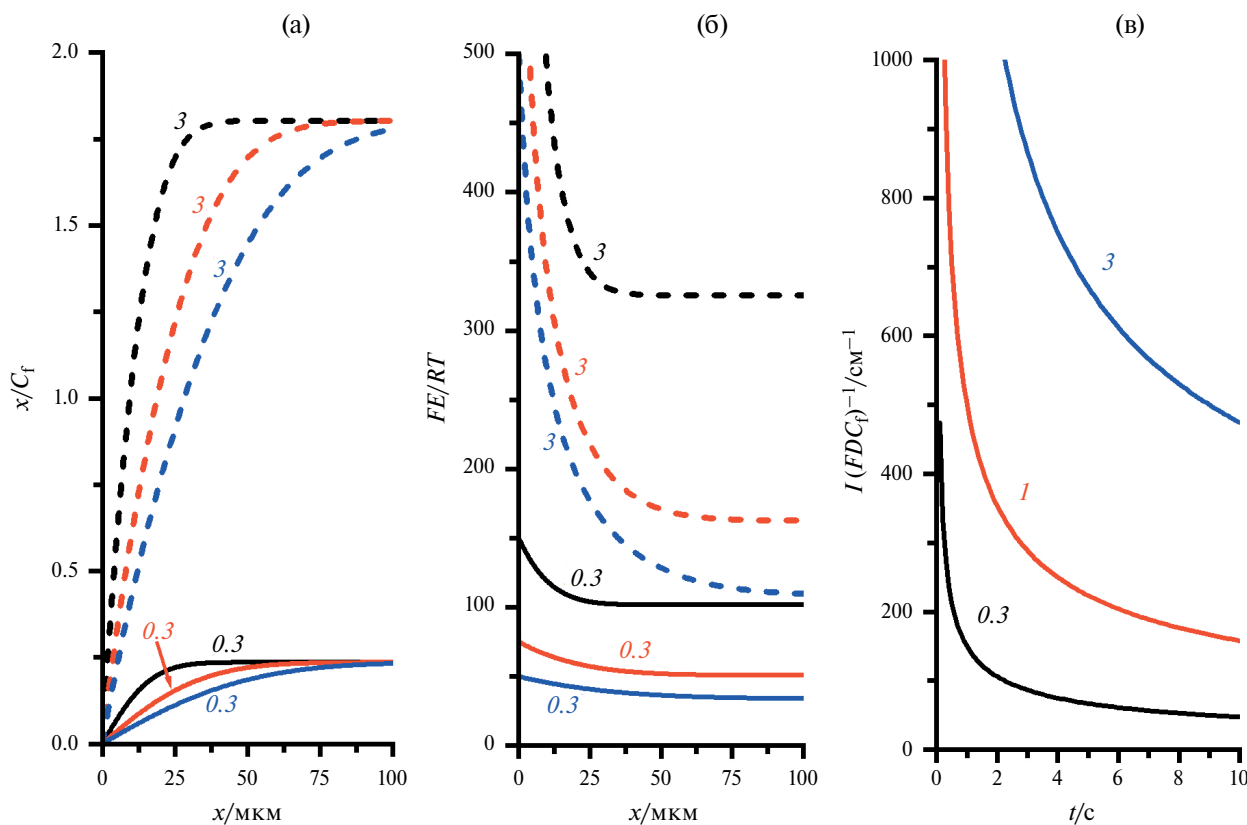


Рис. 4. (а) Зависимость нормированной концентрации компонента Х ($Z = X/C_f$) от пространственной координаты x для трех значений времени после скачка потенциала t : 1 с (черные линии), 4 с (красные линии) и 9 с (синие линии) при величине параметра i , равной 0.3 или 3 (указана около каждой линии). (б) Зависимость напряженности электрического поля E в координатах FE/RT от пространственной координаты x , формула (28), для тех же значений времени после скачка потенциала t и величин параметра i , см. рис. 4а. (в) Зависимость предельного тока $I(t)$ в координатах: $I(t)/(FDC_f)^{-1} = i/(4D t)^{1/2}$, формула (24), от времени t для трех значений параметра i : 0.3, 1 или 3 (указано около каждой линии).

внутри мембраны выражается через безразмерную функцию $Z(z)$ одной переменной z : $X(x,t) = C_f Z(z)$, $M(x,t) = C_f [1 + Z(z)]$, где z представляет собой коттрелловскую комбинацию пространственной (x) и временной (t) координат: $z = x/(4Dt)^{1/2}$, где D – коэффициент диффузии компонентов M и X внутри мембраны.

Функция $Z(z)$ изменяется от 0 на границе мембрана/электрод ($z = 0$) до своего значения у границы мембрана/раствор X_m/C_f (рис. 2а), причем форма этой зависимости в основном интервале значений переменной z близка к решению для чисто диффузионного переноса. Это позволило предложить приближенную аналитическую формулу (30) для расчета $Z(z)$, т.е. профилей концентраций компонентов X и M при любых значениях пространственной и временной координат, а также поверхностной концентрации X_m и концентрации неподвижных заряженных групп внутри мембраны C_f (рис. 3б).

При любом значении отношения X_m/C_f поверхностной концентрации компонента X и концентрации неподвижных групп мембраны предельный ток $I(t)$ изменяется во времени как $t^{-1/2}$ (рис. 4б), тогда как его безразмерная амплитуда i определяется безразмерным отношением X_m/C_f (рис. 3а), причем при его малой величине эти параметры даются формулой: $i \cong 2\pi^{-1/2} X_m/C_f$ (чисто диффузионный режим), тогда как при его большой величине амплитуда тока становится вдвое больше: $i \cong 4\pi^{-1/2} X_m/C_f$ (режим электродиффузионного транспорта в растворе симметричного бинарного электролита).

Предложена приближенная аналитическая формула (33) для зависимости безразмерной амплитуды тока i от безразмерной поверхностной концентрации электроактивного компонента X в мембране $Z(\infty) = X_m/C_f$, которая с высокой точностью воспроизводит (рис. 5б) эту зависимость, найденную численными расчетами (рис. 3а и 5б).

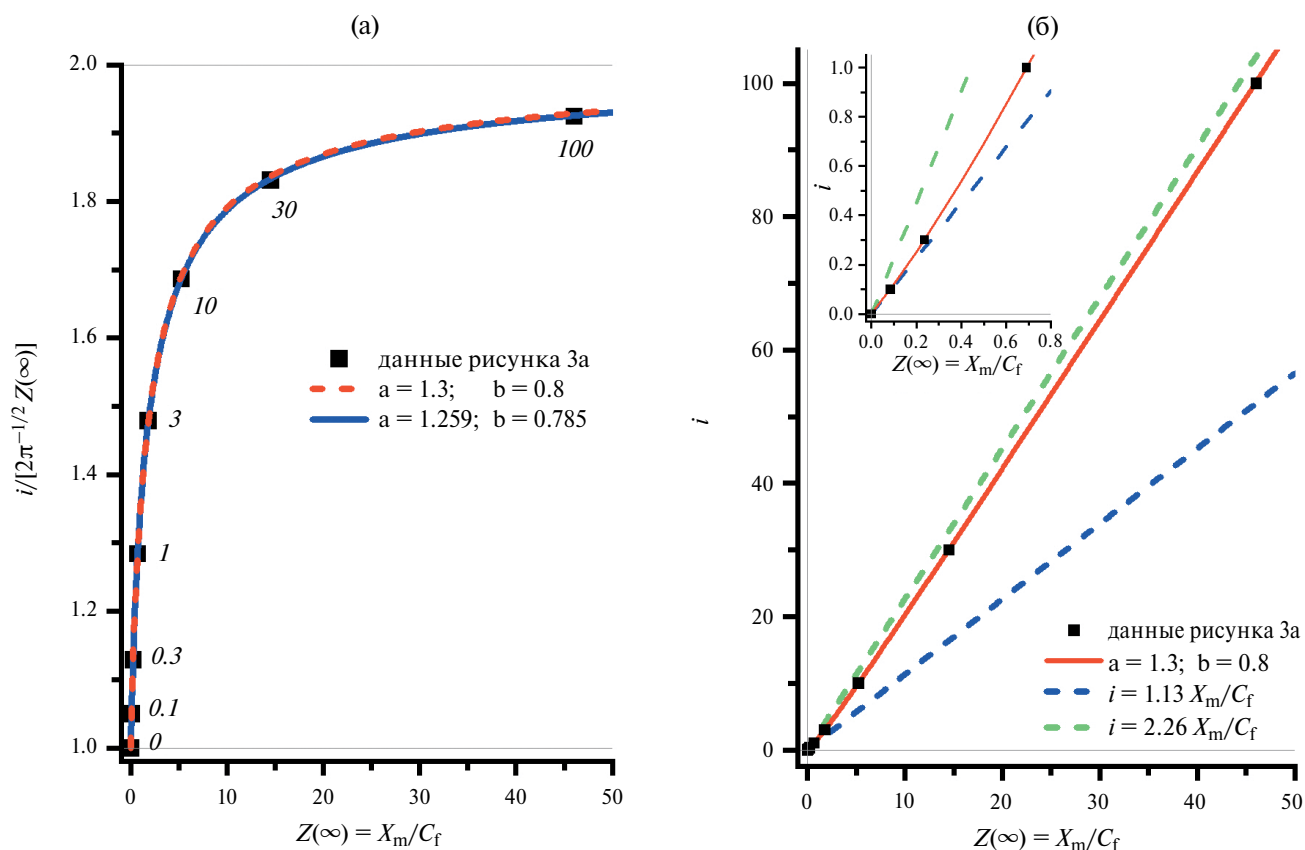


Рис. 5. Сравнение зависимостей: (а) отношения безразмерной амплитуды тока i к безразмерной поверхностной концентрации $Z(\infty) = X_m/C_f$, т.е. $i/[2\pi^{-1/2} Z(\infty)]$; (б) безразмерной амплитуды тока i от $Z(\infty) = X_m/C_f$, рассчитанной численно (черные точки; по данным на рис. 3а) или по приближенной формуле (32) (рис. 5а) или (33) (рис. 5б), где параметры кривых a и b указаны в таблице на рисунке. Пунктирные прямые линии на рис. 5б отвечают формулам $i = 2\pi^{-1/2} X_m/C_f \cong 1.13 X_m/C_f$ (синяя) и $i = 4\pi^{-1/2} X_m/C_f \cong 2.26 X_m/C_f$ (зеленая).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 23-13-00428.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Perry, M.L., Saraidaridis, J.D., and Darling, R.M., Crossover mitigation strategies for redox-flow batteries, *Current Opinion in Electrochem.*, 2020, vol. 21, p. 311.
- Saadi, K., Nanikashvili, P., Tatus-Portnoy, Z., Hardisty, S., Shokhen, V., Zysler, M., and Zitoun, D., Crossover-tolerant coated platinum catalysts in hydrogen/bromine redox flow battery, *J. Power Sources*, 2019, vol. 422, p. 84.
- Darling, R.M., Weber, A.Z., Tucker, M. C., and Perry, M.L., The influence of electric field on crossover in redox-flow batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 163, no. 1, p. A5014.
- Oh, K., Weber, A.Z., and Ju, H., Study of bromine species crossover in H_2/Br_2 redox flow batteries, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 6, p. 3753.
- Shi, Y., Wei, Z., Liu, H., and Zhao, J., Dynamic modeling of long-term operations of vanadium/air redox flow battery with different membranes, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 50, p. 104171.
- Barton, J.L. and Brushett, F.R., A one-dimensional stack model for redox flow battery analysis and operation, *Batteries*, 2019, vol. 5, no. 1, p. 25.
- Cho, K.T., Albertus, P., Battaglia, V., Kojic, A., Srinivasan, V., and Weber, A.Z., Optimization and analysis of high-power hydrogen/bromine-flow batteries for grid-scale energy storage, *Energy Technology*, 2013, vol. 1, no. 10, p. 596.
- Maurya, S., Shin, S.H., Lee, J.Y., Kim, Y., and Moon, S.H., Amphoteric nanoporous polybenzimidazole membrane with extremely low crossover for a vanadium redox flow battery, *RSC advances*, 2016, vol. 6, no. 7, p. 5198.
- Peng, S., Zhang, L., Zhang, C., Ding, Y., Guo, X., He, G., and Yu, G., Gradient-Distributed Metal-Organic Framework-Based Porous Membranes for Nonaqueous Redox Flow Batteries, *Advanced Energy Mater.*, 2018, vol. 8, no. 33, p. 1802533.
- Gvozdk, N.A., Sanginov, E.A., Abunaeva, L.Z., Konev, D.V., Usenko, A.A., Novikova, K.S., Stevenson, K.J., and Dobrovolsky, Y. A., A Composite Membrane Based on Sulfonated Polystyrene Implanted in a Stretched PTFE Film for Vanadium Flow Batteries, *ChemPlusChem*, 2020, vol. 85, no. 12, p. 2580.
- Leung, P.K., Xu, Q., Zhao, T.S., Zeng, L., and Zhang, C., Preparation of silica nanocomposite anion-exchange membranes with low vanadium-ion crossover for vanadium redox flow batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 105, p. 584.
- Bukola, S., Li, Z., Zack, J., Antunes, C., Korzeniewski, C., Teeter, G., & Pivovar, B., Single-layer graphene as a highly selective barrier for vanadium crossover with high proton selectivity, *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 59, p. 419.
- Huang, S.L., Yu, H.F., and Lin, Y.S., Modification of Nafion® membrane via a sol-gel route for vanadium redox flow energy storage battery applications, *J. Chem.*, 2017, vol. 2017, p. 1.
- Will, F.G., Bromine Diffusion Through Nafion® Perfluorinated Ion Exchange Membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, no. 1, p. 36.
- Park, J.W., Wycisk, R., and Pintauro, P.N., Nafion/PVDF nanofiber composite membranes for regenerative hydrogen/bromine fuel cells, *J. Membrane Sci.*, 2015, vol. 490, p. 103.
- Heintz, A. and Illenberger, C., Diffusion coefficients of Br_2 in cation exchange membranes, *J. Membrane Sci.*, 1996, vol. 113, no. 2, p. 175.
- Yeo, R. and McBreen, J., Transport properties of Nafion membranes in electrochemically regenerative hydrogen/halogen cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, p. 1682.
- Baldwin, R.S., Electrochemical performance and transport properties of a Nafion membrane in a hydrogen-bromine cell environment, *NASA TM (NAS 1.15:89862)*, 1987, vol. 89862, p. 1.
- Kimble, M. and White, R., Estimation of the diffusion coefficient and solubility for a gas diffusing through a membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, p. 2510.
- Haug, A.T. and White, R.E., Oxygen diffusion coefficient and solubility in a new proton exchange membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 980.
- White, H.S., Leddy, J., and Bard, A.J., Polymer films on electrodes. 8. Investigation of charge-transport mechanisms in Nafion polymer modified electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, vol. 104, p. 4811.
- Mello, R.M.Q. and Ticianelli, E.A., Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion® covered platinum electrodes, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, no. 6, p. 1031.
- Ayad, A., Naimi, Y., Bouet, J., and Fauvarque, J.F., Oxygen reduction on platinum electrode coated with Nafion®, *J. Power Source*, 2004, vol. 130, p. 50.
- Brunetti, B., Desimoni, E., and Casati, P., Determination of Caffeine at a Nafion-Covered Glassy Carbon Electrode, *Electroanalysis*, 2007, vol. 19, no. 2-3, p. 385.

25. Sadok, I., Tysczuk–Rotko, K., and Nosal–Wiercińska, A., Bismuth particles Nafion covered boron–doped diamond electrode for simultaneous and individual voltammetric assays of paracetamol and caffeine, *Sensors & Actuators, B: Chem.*, 2016, vol. 235, p. 263.
26. Конеv, Д.В., Истакова, О.И., Карташова, Н.В., Абунаева, Л.З., Пырков, П.В., Локтионов, П.А., Воротынцев, М.А. Электрохимическое измерение коэффициента диффузии коиона через ионообменную мембрану. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 870. [Konev, D.V., Istakova, O.I., Kartashova, N.V., Abunaeva, L.Z., Pyrkov, P.V., Loktionov, P.A., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemical Measurement of Co–Ion Diffusion Coefficient in Ion–Exchange Membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 1103.]
27. Konev, D.V., Istakova, O.I., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemical measurement of interfacial distribution and diffusion coefficients of electroactive species for ion–exchange membranes, *Membranes*, 2022, vol. 12, no. 11, p. 1041.
28. Myland, J.C. and Oldham, K.B., Limiting currents in potentiostatic voltammetry without supporting electrolyte, *Electrochem. Commun.*, 1999, vol. 1, no. 10, p. 467.
29. Bieniasz, L.K., Analytical formulae for chronoamperometry of a charge neutralisation process under conditions of linear migration and diffusion, *Electrochem. Commun.*, 2002, vol. 4, p. 917.
30. Lange, R. and Doblhofer, K., The transient response of electrodes coated with membrane–type polymer films under conditions of diffusion and migration of the redox ions, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1987, vol. 237, p. 13.
31. Britz, D., *Digital Simulation in Electrochemistry*, Berlin: Springer, 1988. 338 p.
32. Helfferich, F.G., *Ion Exchange*, New York: Dover Publications, Inc., 1995. 624 p.
33. Заболоцкий, В.И., Никоненко, В.В. *Перенос ионов в мембранах*, М.: Наука, 1996. 392 с. [Zabolotsky, V.I. and Nikonenko, V.V., *Ion Transfer in Membranes* (in Russian), Moscow: Nauka, 1996. 392 p.]
34. Newman, J.S., *Electrochemical Systems*, London – Englewood Cliffs: Prentice–Hall, Inc., 1973. 432 p.
35. Pfabe, K.A., *A problem in nonlinear ion transport*, Lincoln: University of Nebraska, PhD Thesis, 1995. 125 p.
36. Cohn, S., Pfabe, K., Redepenning, J., A similarity solution to a problem in nonlinear ion transport with a nonlocal condition, *Math. Mod. Meth. Appl. Sci.*, 1999, vol. 9, p. 445.
37. Pfabe, K. and Shores, T.S., Numerical methods for an ion transport problem, *Appl. Numer. Math.*, 2000, vol. 32, p. 175.

УДК 541.138

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ДО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2024 г. Н. В. Мальцева^{a, b, *}, С. И. Мосеенков^b, М. В. Лебедева^{a, b}, Д. В. Козлов^{a, b}

^aНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^bИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: maltseva.n.v@catalysis.ru

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2024 г.

Катализаторы катодного получения пероксида водорода из кислорода были получены из предварительно окисленных азотной кислотой многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с последующим восстановлением водородом в диапазоне температур 300–500°C. Исследование физико-химических свойств материалов показало, что выбранный метод синтеза позволяет контролируемо изменять состав кислородных групп на поверхности с сохранением текстурных характеристик и морфологии нанотрубок. Исследование каталитической активности в катодном процессе получения пероксида водорода показало, что наибольшей эффективностью обладает образец, восстановленный при температуре 300°C, содержащий 5.2 ат. % кислорода по данным РФЭС. Образец позволяет получать пероксид водорода со скоростью 0.34 моль/(г·ч) и фарадеевской эффективностью 78%. Дальнейшее увеличение температуры восстановления приводит к снижению скорости накопления H₂O₂ при сохраняющейся фарадеевской эффективности.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, реакция восстановления кислорода, синтез пероксида водорода, кислородсодержащие группы

DOI: 10.31857/S0424857024070051, EDN: PPKOYT

INFLUENCE OF CONDITIONS FOR MODIFICATION OF OXIDIZED CARBON NANOTUBES ON THE CATALYTIC ACTIVITY AND SELECTIVITY IN THE OXYGEN REDUCTION REACTION TO HYDROGEN PEROXIDE

© 2024 г. N. V. Maltseva^{a, b, *}, S. I. Moseenkov^b, M. V. Lebedeva^{a, b}, D. V. Kozlov^{a, b}

^aNovosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

^bBorisev Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*e-mail: maltseva.n.v@catalysis.ru

Received July 21, 2023; revised December 8, 2023; accepted February 8, 2024

Catalysts of cathodic hydrogen peroxide synthesis were obtained from pre-oxidized with nitric acid multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), followed by hydrogen reduction in a temperature range of 300–500°C. Evaluation of physico-chemical properties of catalysts reveals the synthesis method used allowed for controlled changes composition of oxygen groups on surface without change of MWCNTs structure and morphology. Investigation of catalytic activity in cathodic process for production of hydrogen peroxide demonstrated the sample prepared by hydrogen reduction at 300°C with oxygen content of 5.2 at. % (based on XPS data) had the highest efficiency. The sample produced hydrogen peroxide with rate of 0.34 mol/(g·h) and Faradaic efficiency of 78%. Increase in reduction temperature more than 300°C resulted in decrease in rate of accumulation H₂O₂ without severe change Faradaic efficiency.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, oxygen reduction reaction, hydrogen peroxide synthesis, oxygen-containing groups

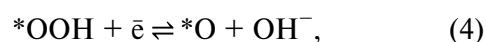
ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода является экологически чистым окислителем, используемым в древесной и бумажной промышленности, очистке сточных вод, органическом и неорганическом синтезе, дезинфекции, медицине [1–10]. В настоящее время основным промышленным способом получения H_2O_2 (до 95% мирового потребления) является антрахиноновый процесс [11], основными недостатками которого является использование дорогих палладиевых катализаторов и значительный объем органических отходов. Другим способом, реализуемым в России в ПАО “ХИМПРОМ”, является окисление изопропилового спирта кислородом воздуха, при этом кроме H_2O_2 также получают ацетон. При получении пероксида водорода данным способом требуется дальнейшая его очистка от органических загрязнителей, что увеличивает затраты на производство и снижает экологичность процесса. Альтернативный способ получения пероксида водорода — прямой газофазный синтез из H_2 и O_2 , протекающий при высоком давлении на катализаторах, содержащих металлы платиновой группы. Основным недостатком, ограничивающим использование этого метода, является взрывоопасность смеси водорода и кислорода, из-за которой требуются использование специального оборудования и жесткий контроль реакционных параметров. Во всех случаях, когда реализуется крупнотоннажный синтез H_2O_2 , возникает также задача его транспортировки до конечного потребителя.

В то же время было показано, что H_2O_2 может быть получен электрохимически на аноде из воды [12–15] или на катоде из кислорода. Этот метод является экологичным, дешевым и безопасным, протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении и позволяет получать H_2O_2 непосредственно на месте его использования, что снижает экономические затраты на хранение и транспортировку.

Катодный процесс восстановления кислорода может протекать двумя путями: с переносом 4 электронов и образованием H_2O (4-электронный путь, $E^0 = 1.23$ В) или 2 электронов с образованием H_2O_2 (2-электронный путь, $E^0 = 0.69$ В). В щелочной среде в обоих случаях реакция начинается с адсорбции молекулы кислорода на активном центре катализатора (уравнение (1)). Далее адсорбированный кислород (O_2^*) реагирует с молекулой воды и электроном с образованием

интермедиата ($^*\text{OON}$) и гидроксид-иона (уравнение (2)). Интермедиат $^*\text{OON}$ затем взаимодействует с электроном, что может привести либо к разрыву связи между катализатором и интермедиатом с формированием HO_2^- и завершением 2-й пути (уравнение (3)), либо к разрыву связи $\text{O}-\text{O}$ в интермедиате и образованию $^*\text{O}$ и OH^- , в этом случае будет реализован 4-й путь (уравнения (4)–(6)).



В литературе свободная энергия адсорбции интермедиата $^*\text{OON}$ (ΔG^*_{OON} уравнение (7)) рассматривается как ключевой параметр при определении каталитической эффективности катализаторов образования H_2O_2 [6].

$$\Delta G^*_{\text{OON}} = \Delta E^*_{\text{OON}} + \Delta \text{ZPE} - T\Delta S, \quad (7)$$

где ΔE^*_{OON} — энергия связи $^*\text{OON}$, рассчитанная по теории функционала плотности (ТФП), ZPE — энергия нулевой точки, T — температура, S — энтропия.

Исследования показали наличие вулканообразной зависимости между энергией связи $^*\text{OON}$ и теоретическим предельным потенциалом. Максимальная каталитическая активность и минимальное перенапряжение соответствуют $\Delta G^*_{\text{OON}} \sim 4.23$ эВ.

При слабой энергии связи $^*\text{OON}$ ($\Delta G^*_{\text{OON}} < 4.23$ эВ) активация O_2 в $^*\text{OON}$ затруднена. С другой стороны, при сильной энергии связи ($\Delta G^*_{\text{OON}} > 4.23$ эВ) ограничено образование H_2O_2 , поскольку длительное пребывание $^*\text{OON}$ на поверхности катализатора приводит к разрыву связи $\text{O}-\text{O}$ и формированию H_2O . Таким образом, оптимальный катализатор получения

пероксида водорода должен обладать высокой энергией адсорбции кислорода и низкой энергией связывания интермедиата для облегчения десорбции продуктов реакции, предотвращения разрыва связи O—O и восстановления кислорода до воды.

Углеродные материалы (УМ) в настоящее время исследуются в качестве перспективных катализаторов двухэлектронного процесса восстановления кислорода с высокой селективностью образования пероксида водорода [16–21]. Некоторые виды УМ демонстрируют каталитическую активность, сравнимую с активностью катализаторов на основе благородных металлов [22, 23]. Основными достоинствами УМ является низкая стоимость, простота синтеза, доступность, разнообразие модификаций, развитая удельная поверхность, высокая электропроводность, механическая и электрохимическая стабильность в реакционных условиях.

Каталитическая активность УМ определяется текстурными и структурными характеристиками [16, 17, 24], химией поверхности [18–21]. Изменение энергии адсорбции промежуточных продуктов реакции, селективности, увеличение количества активных центров возможны через изменение дефектности поверхности, контролируемого введения гетероатомов (азот, бор, кислород) [25].

Одним из распространенных способов модификации УМ с целью повышения активности в реакции восстановления кислорода (РВК) при электросинтезе пероксида водорода является формирование кислородсодержащих групп на поверхности. Наиболее часто используемым для этого методом является окисление [26–29]. В зависимости от природы УМ, используемого окислителя, условий и температуры обработки на поверхности могут образовываться карбоксильные, лактонные, гидроксильные, хиноидные, эфирные, ангидридные, алкоксидные и карбонильные группы [29]. При этом, как правило, при использовании агрессивных окислителей (HNO_3 и KMnO_4) в большей степени образуются карбоксильные группы, при более мягком окислении (O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, и H_2O_2) — карбонильные и гидроксильные [29]. В различных условиях кислородсодержащие группы могут вступать в различные химические и/или электрохимические взаимодействия, что необходимо учитывать при электросинтезе пероксида водорода [30].

Было показано, что при длительном (48 ч) окислении углеродных нанотрубок (УНТ) концентрированной азотной кислотой наблюдается увеличение содержания кислорода до 9%, рост активности и селективности в РВК с ~60% (для исходных УНТ) до ~90% (для окисленных УНТ) [18]. Подобные результаты были достигнуты и при модификации УМ твердым CO_2 механохимическим способом в шаровой мельнице [31], в результате чего селективность увеличилась до 85%. В работе [32] окисление проводили CO_2 или O_2 : в первом случае в большей степени образовывались карбонильные группы, во втором случае — эфирные или алкоксидные. Согласно данному исследованию, материалы, обработанные CO_2 , обладали большей активностью (25.1 мА/см²) по сравнению с материалами, обработанными O_2 (12.5 мА/см²). Таким образом, согласно экспериментальным и расчетным литературным данным, активность окисленных углеродных материалов связывают с наличием карбоксильных, эфирных, ангидридных, алкоксидных, лактонных групп и др. [18, 31]. Данные разнятся: так, в работе [32] показали, что кинетический ток увеличивается с увеличением содержания хинонных групп, а наибольшей активностью обладает образец с карбонильными группами, при этом образец с карбоксильными группами имел более низкую селективность. С другой стороны, в работе [31] наибольшую активность имели материалы с алкоксидными, эфирными (C—O—C) группами.

Несмотря на существенное количество работ, посвященных исследованию влияния кислородсодержащих групп на каталитическую активность УМ в РВК, нет устоявшегося мнения относительно того, какие именно группы позволяют достичь высокой эффективности в реакции.

Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию влияния условий модификации кислородсодержащими группами катализаторов на основе МУНТ на каталитическую активность и селективность в реакции восстановления кислорода до пероксида водорода в щелочной среде. При модификации исходные МУНТ окисляли азотной кислотой, а затем восстанавливали водородом при различных температурах (300, 400 и 500°C). Используемый метод позволил последовательно уменьшать количество кислорода и изменять состав кислородсодержащих поверхностных групп без существенного изменения морфологии и текстурных характеристик материала. В работе описана взаимосвязь между условиями модификации, физико-химическими

характеристиками модифицированных МУНТ, их каталитической активностью и селективностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) были получены каталитическим разложением этилена на биметаллическом FeCo катализаторе при 680°C. Диаметр и удельная площадь поверхности полученных МУНТ составляет 9–13 нм и 305 м²/г соответственно.

Формирование кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ проводили в два этапа: сначала окисляли HNO₃(конц), затем восстанавливали водородом. Порошок МУНТ кипятили в концентрированной азотной кислоте в течение 2 ч, затем смесь разбавляли большим количеством дистиллированной воды и промывали на фильтре до нейтральной реакции (проводимость промывных вод не более 20 мкСм/см). Для предотвращения формирования прочных агрегатов в процессе сушки МУНТ отмывали несколькими растворителями путем уменьшения их полярности в следующей последовательности: ацетон – гексан. Образцы сушили на воздухе при 80°C в течение двух суток.

Окисленные образцы затем восстанавливали при температурах 300, 400 и 500°C в трубчатом кварцевом реакторе в токе смеси водорода и аргона (1:1), со скоростью потока газа 400 мл/мин. На первом этапе образец продували смесью водорода и аргона в течение 5 мин. На втором этапе образец нагревали до необходимой температуры в течение 30 мин, по достижении температуры образец выдерживали в течение 2 ч. Затем выключали нагрев и охлаждали образец в токе смеси водорода и аргона (1:1) до комнатной температуры.

Образцы были названы “МУНТ-температура восстановления”, исходные МУНТ получили название “МУНТ-0”.

Исследование физико-химических свойств

Текстульные характеристики определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Адсорбционные кривые были получены при помощи автоматизированной адсорбционной установки Quadrasorb EVO (Quantachrome Instruments США). Перед анализом образцы прогревали

при 150°C в течение 48 ч при вакуумировании. Текстульные характеристики исследуемых материалов рассчитывались из изотерм адсорбции азота при температуре 77 К. Удельная площадь поверхности была рассчитана стандартным методом БЭТ в соответствии с рекомендациями IUPAC [33].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на КР-спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR, оснащенный аргоновым лазером (488 нм) и CCD детектором Symphony (Jobin Yvon) в геометрии обратного рассеяния, совмещенном с оптическим микроскопом Olympus BX41. Время накопления одного спектра составляло около 40 мин.

Морфологию образцов исследовали методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2200FS (JEOL Ltd., Япония, ускоряющее напряжение – 200 кВ, разрешение по решетке – 1 Å), оснащенном Cs-корректором. Образцы для исследования готовили путем ультразвукового диспергирования в этаноле с последующим нанесением суспензии на “дырчатую” углеродную пленку, нанесенную на медную сетку.

Исследование состава поверхностных кислородсодержащих групп образцов окисленных и восстановленных МУНТ проводили с использованием метода термопрограммируемой десорбции (ТПД). Для этого предварительно прогретый в вакууме образец (100°C, 1.5 ч, $P_{\text{конеч.}} = 5 \times 10^{-7}$ мбар) нагревали в вакууме $(1.0\text{--}6.0) \times 10^{-6}$ мбар с постоянной скоростью 5°C/мин в диапазоне температур 100°C до 1000°C. Газообразные продукты разложения поверхностных кислородсодержащих групп регистрировали с использованием масс-спектрометра (SRS RGA300, США) в диапазоне отношений m/z от 2 до 300 со скоростью 2 скан/мин. Установлено, что преобладающими продуктами разложения поверхностных групп на поверхности МУНТ являются H₂ ($m/z = 2$), H₂O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$) и CO₂ ($m/z = 44$).

Поверхностный элементный состав исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS PHOIBOS-150 MCD-9. Образцы закрепляли на держателе без дополнительного растирания с помощью проводящего медного двухстороннего скотча. Давление остаточных газов в ходе записи обычно не превышало 3×10^{-8} мбар. В связи

с хорошей проводимостью носителя инструментальная компенсация поверхностного заряда не применялась. Для записи спектров образцов использовалось немонохроматизированное излучение MgK_{α} мощностью 200 Вт и энергией пропускания анализатора $h\nu = 50$ эВ/10 эВ для количественного анализа и определения формы спектров соответственно.

Электрохимические измерения

Подготовка электродов. Стеклоуглеродный стержень (ГС) перед нанесением образца полировали пастой Al_2O_3 (размер частиц ~ 0.3 мкм, Sigma Aldrich) на автоматической полировальной станции Minitech 250 SPI (PRESI, Франция). После полировки ГС последовательно промывали в ультрачистой воде (сопротивление — не ниже 18 МОм) и ацетоне (ОСЧ, ООО НПП “Гамма”, Россия) с использованием ультразвуковой ванны Branson 1510 (Branson Ultrasonics Corporation, США) в течение 5–10 мин.

Верхний край (~ 1 – 2 мм) боковой поверхности отмытого и высушенного ГС изолировали эпоксидной смолой Arapzon. Подготовленный ГС помещали в латунный держатель, который закрывали несколькими слоями тефлоновой ленты. На полностью готовый электрод наносили несколько микрограммов образца таким образом, чтобы количество образца на ГС составляло 100 мкг/см².

Углеродную бумагу (УБ, Toray TGP-H-60, Alfa Aesar, США) использовали без какой-либо предварительной обработки. Образец наносили на рабочую поверхность (1 см²) с двух сторон с загрузкой 200 мкг/см².

Нанесение образцов на электроды производили из суспензии, состоящей из исследуемого материала, смеси изопропанола (ОСЧ, ООО НПП “Гамма”, Россия) с водой в соотношении 3:1 и иономерного связующего Nafion (10%-ный водный раствор, Sigma Aldrich, США). Концентрация исследуемого материала в суспензии составляла 0.5 мг/мл. Отношение массы связующего Nafion к массе образца — 15%.

Электрохимические измерения. Вся электрохимическая посуда предварительно обрабатывалась смесью концентрированной серной кислоты (“ос.ч.”, Сигма Тек, Россия) и пероксида водорода (“ос.ч.” ООО Лега, Россия) в соотношении 1:1 в течение суток. После этого посуду отмывали ультрачистой водой (18 МОм).

Измерения проводили на потенциостатах-гальваностатах фирмы Autolab PGSTAT 302 N (EcoChemie, Нидерланды) в водном растворе 0.1 М NaOH (50%-ный водный раствор, Sigma Aldrich, США) в стаканной электрохимической ячейке или в ячейке Н-типа при комнатной температуре в трехэлектродной конфигурации. В качестве рабочего электрода использовали ГС (диаметр 5 мм) или УБ с нанесенным исследуемым материалом. Вспомогательным электродом служила платинированная платиновая фольга. Hg/HgO (-0.930 В_{ОВЭ}) использовали в качестве электрода сравнения. Все потенциалы в работе даны относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

Электрохимически активную площадь поверхности электрода (ЭХАП, S_{EAS} , м²/г) рассчитывали исходя из емкости двойного электрического слоя (ДЭС) материала (C_{DEL}) по уравнению (8):

$$S_{EAS} = \frac{C_{DEL}}{C_{Gr} \cdot m}, \quad (8)$$

где C_{Gr} — удельная емкость монослоя графена, 0.2 Ф/м², m — масса электрода.

C_{DEL} определяли как тангенс угла наклона зависимости тока от скорости развертки потенциала. Ток определяли из данных циклической вольтамперометрии (ЦВА), записанных в диапазоне потенциалов 0.7 – 0.9 В_{ОВЭ}, где отсутствуют фарадеевские процессы. Скорость развертки варьировали от 10 до 100 мВ/с.

Для исследования электрокаталитических свойств материалов использовали метод вращающегося дискового электрода (ВДЭ) на приборе Autolab RDE-2. В электролите, насыщенном кислородом, при комнатной температуре записывали серию ЦВА-кривых со скоростью вращения от 400 до 1600 об/мин. Кинетические токи рассчитывали по уравнению Левича — Коутецкого (9):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}, \quad (9)$$

где i — измеряемое значение тока (А), i_k — кинетический ток (А), B — константа Левича ($B = \pm 0.62zFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}$), ω — скорость вращения электрода (рад/с).

Количество электронов рассчитывали по уравнению Левича (10):

$$i_d = \pm 0.62 z F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2} \omega^{1/2} \quad (10)$$

где i_d – предельный диффузионный ток (А), z – количество переносимых в реакции электронов, F – постоянная Фарадея ($F \approx 96485$ Кл/моль), A – геометрическая площадь электрода (0.196 см²), D – коэффициент диффузии кислорода в 0.1 М NaOH ($D = 1.9 \times 10^{-5}$ см²/с), ν – кинематическая вязкость 0.1 М NaOH ($\nu = 1.01 \times 10^{-2}$ см²/с), C_{O_2} – концентрация растворенного кислорода в 0.1 М NaOH ($C_{O_2} = 1.18 \times 10^{-6}$ моль/см³).

Эффективность материалов в реакции восстановления кислорода оценивали по фарадеевской эффективности (FE , %), абсолютному выходу H_2O_2 ($W_{H_2O_2}$, мг/мл) и скорости накопления H_2O_2 ($V_{H_2O_2}$, моль/(г_{кат}·ч)). Накопление H_2O_2 осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале 0.4 В_{ОВЭ} в течение 3 ч в ячейке Н-типа. Для обеспечения интенсивного массопереноса ячейку помещали на магнитную мешалку при скорости вращения якорька 500 об/мин.

Количество образовавшегося H_2O_2 определяли электрохимически с использованием золотого вращающегося дискового электрода в 0.1 М NaOH. Определение концентрации H_2O_2 осуществляли по предварительно построенной калибровочной кривой из значений предельных диффузионных токов окисления H_2O_2 на золотом электроде при скорости вращения 400 об/мин.

Фарадеевскую эффективность катализатора рассчитывали по уравнению (11):

$$FE = \frac{2C_{H_2O_2} V_{el} F}{Q}, \quad (11)$$

где $C_{H_2O_2}$ – концентрация H_2O_2 (моль/л), V_{el} – объем электролита (л), F – константа Фарадея (96485 Кл/моль), Q – заряд (Кл), коэффициент 2 соответствует количеству электронов, участвующих в реакции. Заряд рассчитывали интегрированием хроноамперограмм, записанных в ходе накопления H_2O_2 .

Скорость накопления H_2O_2 рассчитывали по уравнению (12):

$$V_{H_2O_2} = \frac{n_{H_2O_2}}{m_s}, \quad (12)$$

где $n_{H_2O_2}$ – количество H_2O_2 , полученного в ходе эксперимента (моль), m_s – масса исследуемого материала (г), t – время накопления H_2O_2 (ч).

Выход H_2O_2 определяли по уравнению (13):

$$W_{H_2O_2} = C_{H_2O_2} \cdot Mr_{H_2O_2}, \quad (13)$$

где $C_{H_2O_2}$ – концентрация H_2O_2 , полученного в ходе эксперимента (моль/л), $Mr_{H_2O_2}$ – молярная масса H_2O_2 (г/моль).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическая характеристика

Текстурные характеристики. На изотермах адсорбции для всех образцов наблюдается гистерезис, характерный для цилиндрических пор, что согласуется с представлением о морфологии МУНТ (рис. 1). Величины удельной площади поверхности образцов имеют близкие значения (табл. 1), что указывает на то, что окислительная обработка и последующее восстановление водородом не приводят к изменению текстурных характеристик.

Таблица 1. Физико-химические и электрохимические параметры катализаторов

Название	$S_{уд}$, м ² /г	I_D/I_G	O_c , ат. %	Si_c , ат. %	O_c , ат. %	ЭХАП, м ² /г	$E_{1/2}$, В _{ОВЭ}	z	i_k , А/г	FE , %	$W_{H_2O_2}$, мг/л	$V_{H_2O_2}$, моль/(г _{кат} ·ч)
МУНТ-0	327	1.40	6.7	0.53	4.7	128	0.72	2.0	26.6	65	374	0.32
МУНТ-300	347	1.16	5.2	0.62	3.4	134	0.75	2.0	76.0	78	391	0.34
МУНТ-400	356	1.09	3.4	0.41	2.2	122	0.74	2.1	55.0	75	252	0.22
МУНТ-500	358	1.08	2.6	0.24	1.9	94	0.75	2.1	60.0	75	211	0.18

Примечание. $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, I_D/I_G – соотношение интенсивностей D и G – мод, ЭХАП – электрохимически активная поверхность, $E_{1/2}$ – потенциал полувольты, z – число электронов, i_k – кинетический ток, FE – фарадеевская эффективность, $W_{H_2O_2}$ – выход пероксида водорода, $V_{H_2O_2}$ – скорость накопления пероксида водорода, O_c – кислород, связанный с углеродом.

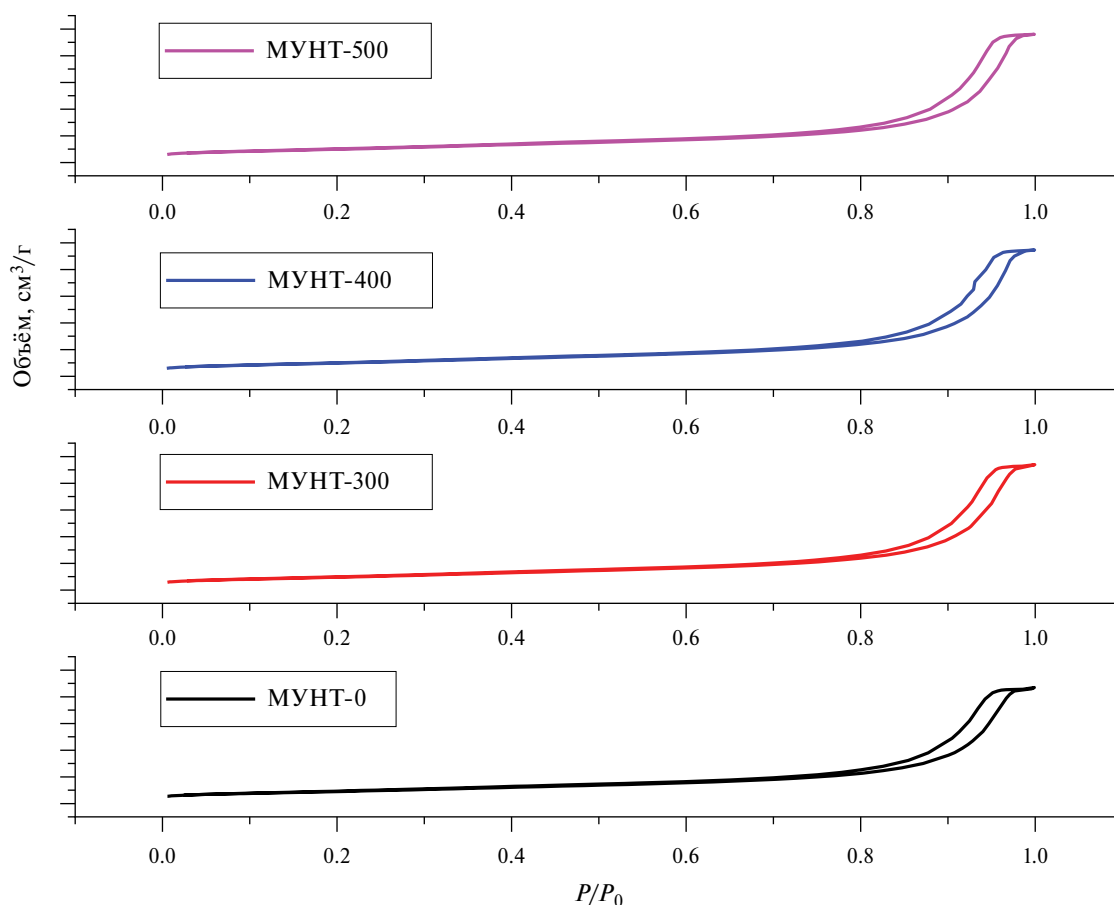


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота, полученные при 77 К для исследуемых материалов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния.

Спектры комбинационного рассеяния для всех материалов (рис. 2) имеют набор колебательных мод, характерный для углеродных нанотрубок.

D-мода (1343 см^{-1}) обусловлена колебаниями A_{1g} симметрии и свидетельствует о наличии дефектов в решетке графита, что может быть вызвано увеличением отношения краевых плоскостей к базальным, уменьшением размеров кристаллитов или границ зерен, наличием аморфного углерода в материале, допированием. G-мода (1571 см^{-1}) обусловлена графитовыми плоскостными колебаниями с симметрией E_{2g} , включающими плоскостное растяжение валентных связей с sp^2 — гибридизацией.

В материалах присутствует мода при 1603 см^{-1} , которая связана с колебаниями, подобными колебаниям, характерным для G-моды, однако эта мода включает колебания от слоев графена на поверхности графитоподобного кристалла [34].

Соотношение интенсивностей I_D/I_G (табл. 1), используемое для оценки дефектности поверхности углеродных материалов [35, 36], уменьшается от 1.40 до 1.08 с ростом температуры восстановления, что свидетельствует об увеличении степени упорядоченности материала.

Просвечивающая электронная микроскопия.

На рис. 3 представлены микрофотографии ПЭМ для МУНТ-0, МУНТ-300 и МУНТ-500. Установлено, что отдельные нанотрубки переплетаются, образуя “комки”. На поверхности всех образцов наблюдаются небольшие фрагменты аморфного углерода. Температурная обработка в водороде не приводит к изменению морфологии катализаторов.

Термопрограммируемая десорбция. Согласно данным ТПД, в образце МУНТ-0 присутствуют карбоксильные ангидридные, эфирные, лактонные и карбонильные группы (рис. 4а). По мере увеличения температуры восстановления наблюдается последовательное изменение типа групп. Восстановление при 300°C приводит к удалению

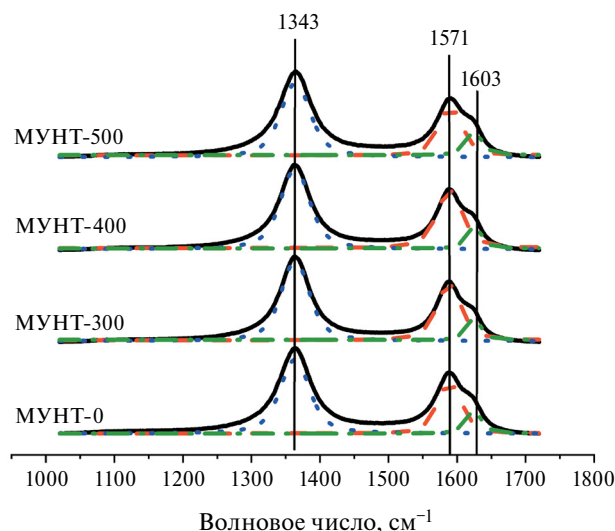


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеивания для исследуемых образцов.

карбоксильных групп (рис. 4б), при 400°C исчезают ангидридные группы (рис. 4в), образец, восстановленный при 500°C, характеризуется преимущественно карбонильными группами (рис. 4г).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Анализ обзорных спектров показывает, что в состав поверхности исследованных образцов в основном входят углерод, кислород, азот и кремний (табл. 1). Кремний в образцах является примесью, возникающей при приготовлении материалов. Положение линии $\text{Si}2p$ варьируется от 101.6 до 101.9 эВ, что значительно ниже табличного значения для кварца (103.3 эВ) или силикагеля (102.5 эВ). Вероятно, кремний находится в составе (гидро)силикатов, что существенно осложняет прецизионный анализ кислородных форм. При соотношении $\text{Si}/\text{O} \sim 3$ кислород, связанный с кремнием, составляет от 13 до 54% от общего количества кислорода в образце.

Сравнение спектров $\text{O}1s$ (рис. 5а) показало, что увеличение температуры восстановления уменьшает количество инкапсулированной воды, а смещение максимума пика с 532.0 эВ до 533.5 эВ демонстрирует изменение типа кислорода на поверхности. Пик при 532.0 эВ соответствует карбоксильным группам кислорода, а пик при 533.5 эВ — карбонильным. Таким образом, МУНТ-0 характеризуется преимущественно карбоксильными группами, а образец МУНТ-500 — карбонильными группами, что согласуется с данными ТПД.

Содержание кислорода, связанного с углеродом, относительно мало: от 1 до 5 ат. %, и, ожидаемо, изменения формы спектров $\text{C}1s$ минимальны (рис. 5б). Однако можно отметить, что последовательное повышение температуры восстановления увеличивает долю углерода с sp^2 -гибридизацией, что подтверждает данные КР-спектроскопии. Дополнительная оценка упорядоченности материала по интенсивности shake-up сателлита показывает падение доли неграфитных атомов углерода в ряду МУНТ-0 > МУНТ-300 ~ МУНТ-400 > МУНТ-500. При температуре восстановления 500°C происходит удаление карбоксильных (~288 эВ), карбонильных (~287 эВ) и гидроксильных (~286 эВ) групп (рис. 5в).

Результаты электрохимических измерений

Циклическая вольтамперометрия. Кривые ЦВА образцов, полученные в электролите, насыщенном Ag, имеют форму, характерную для УМ с кислородными группами на поверхности (рис. 6а). При увеличении температуры восстановления наблюдается уменьшение кислородной области (диапазон потенциалов 0.05–0.8 $V_{\text{ОВЭ}}$) на ЦВА. Для всех образцов форма кривой ЦВА в присутствии кислорода становится S-образной, что свидетельствует об активности материалов в РВК (рис. 6б).

ЭХАП для образцов МУНТ-0, МУНТ-300 и МУНТ-400 имеют близкие значения (табл. 1). Для образца МУНТ-500 наблюдается снижение ЭХАП, что может быть связано с увеличением гидрофобности поверхности.

Метод вращающегося дискового электрода. На рис. 7 приведены зависимости изменения тока от потенциала, полученные на вращающемся дисковом электроде. Температурная обработка приводит к смещению потенциала полуволны на ~30 мВ в анодную область (табл. 1). Данное смещение не зависит от температуры восстановления и свидетельствует об изменении активности материала в РВК. Количество электронов для всех материалов, определенное по уравнению Левича (табл. 1), близко к 2, что указывает на 2-электронный путь протекания реакции.

Используя уравнение Левича — Кауецкого (9), были определены значения кинетических токов (табл. 1) при потенциале 0.7 $V_{\text{ОВЭ}}$. Данный потенциал является формальным электродным потенциалом РВК в щелочной среде [37]. Восстановительная температурная обработка позволяет увеличить активность материалов, кинетические токи

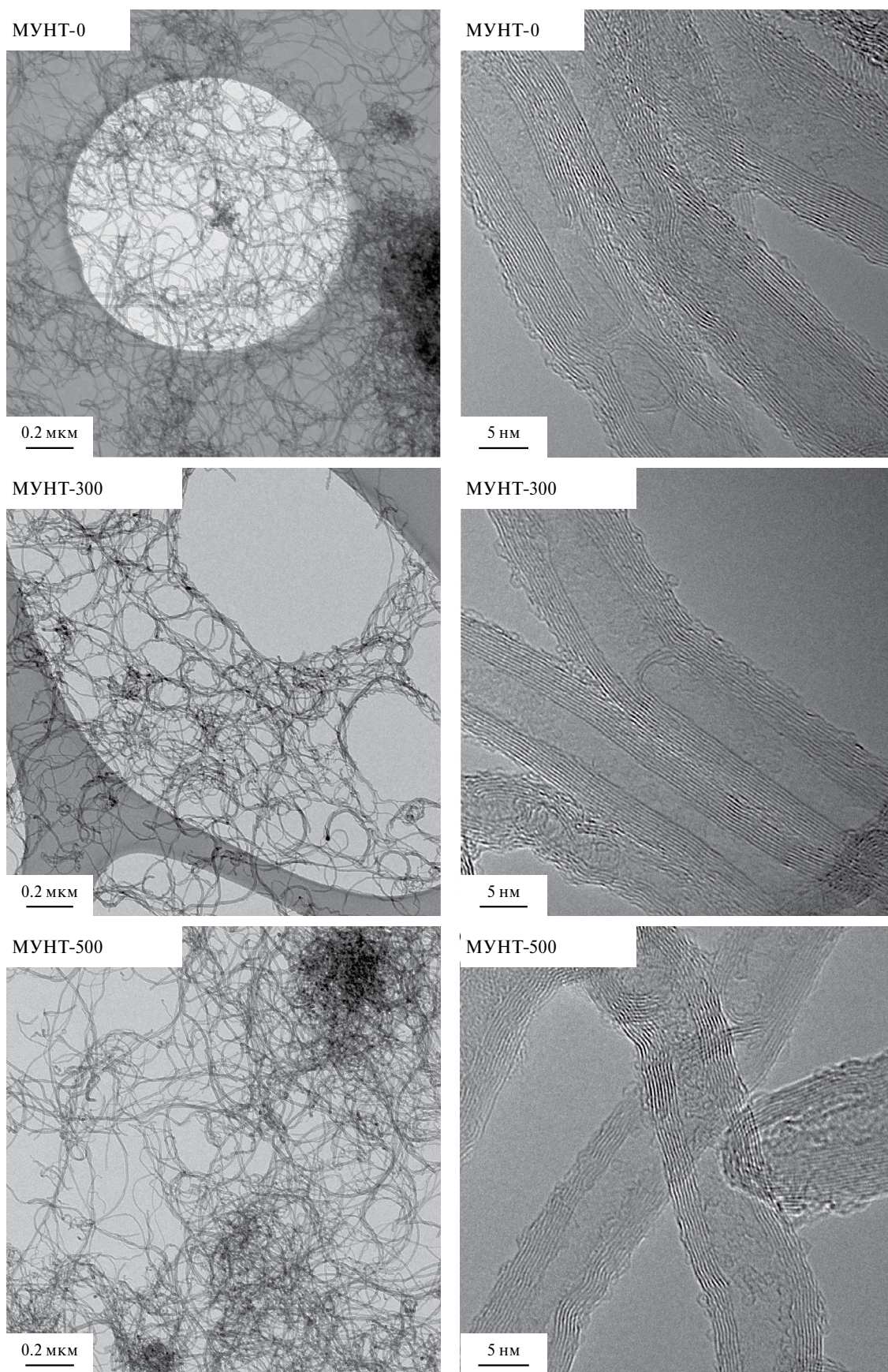


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ с разрешением 0.2 мкм (справа) и 5 нм (слева).

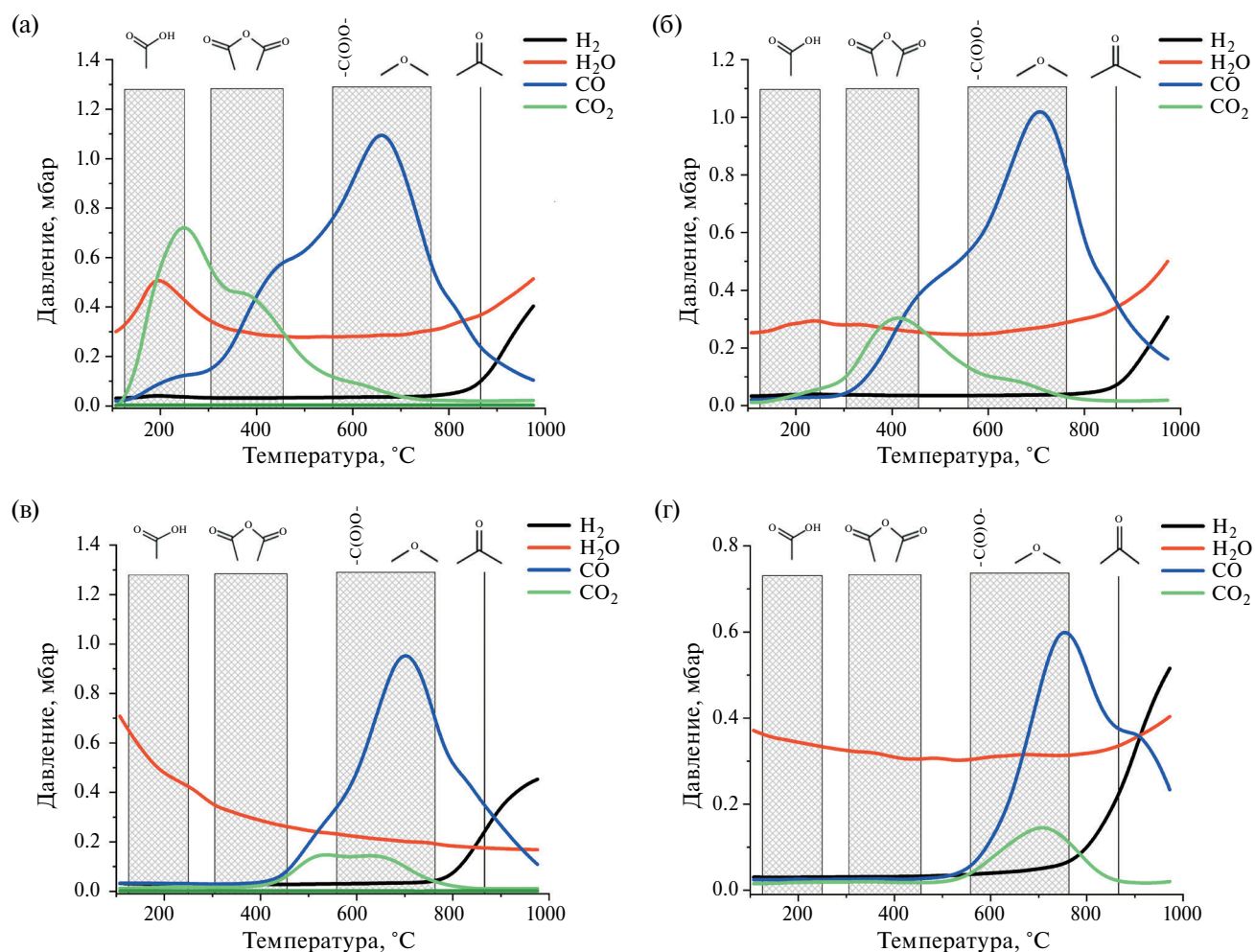


Рис. 4. Данные термопрограммируемой десорбции для исследуемых образцов. а – МУНТ-0; б – МУНТ-300; в – МУНТ-400; г – МУНТ-500.

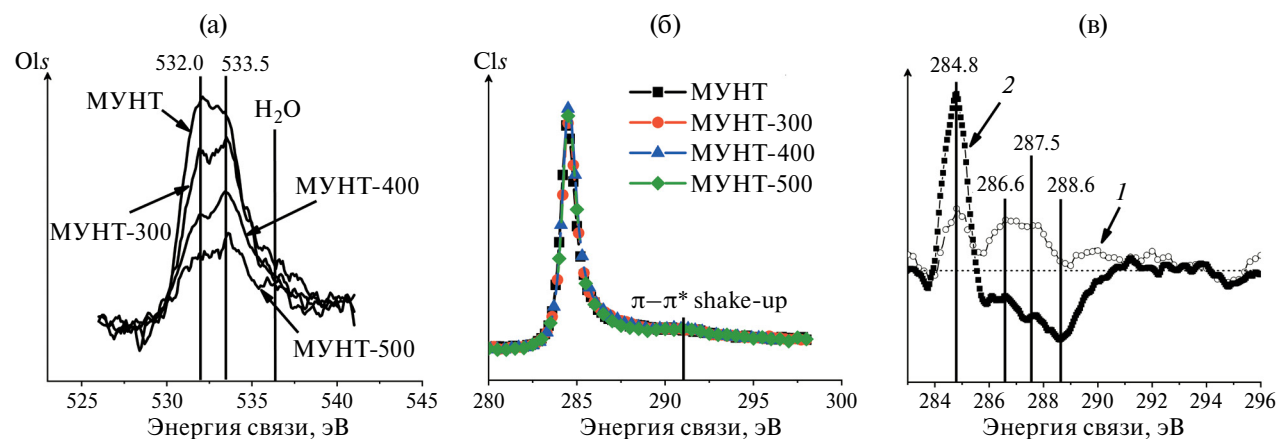


Рис. 5. Спектры линии O1s (а) и C1s (б) для исследуемых материалов. Разностные спектры C1s (в) для образцов МУНТ-300 (1), МУНТ-500 (2) относительно образца МУНТ-0.

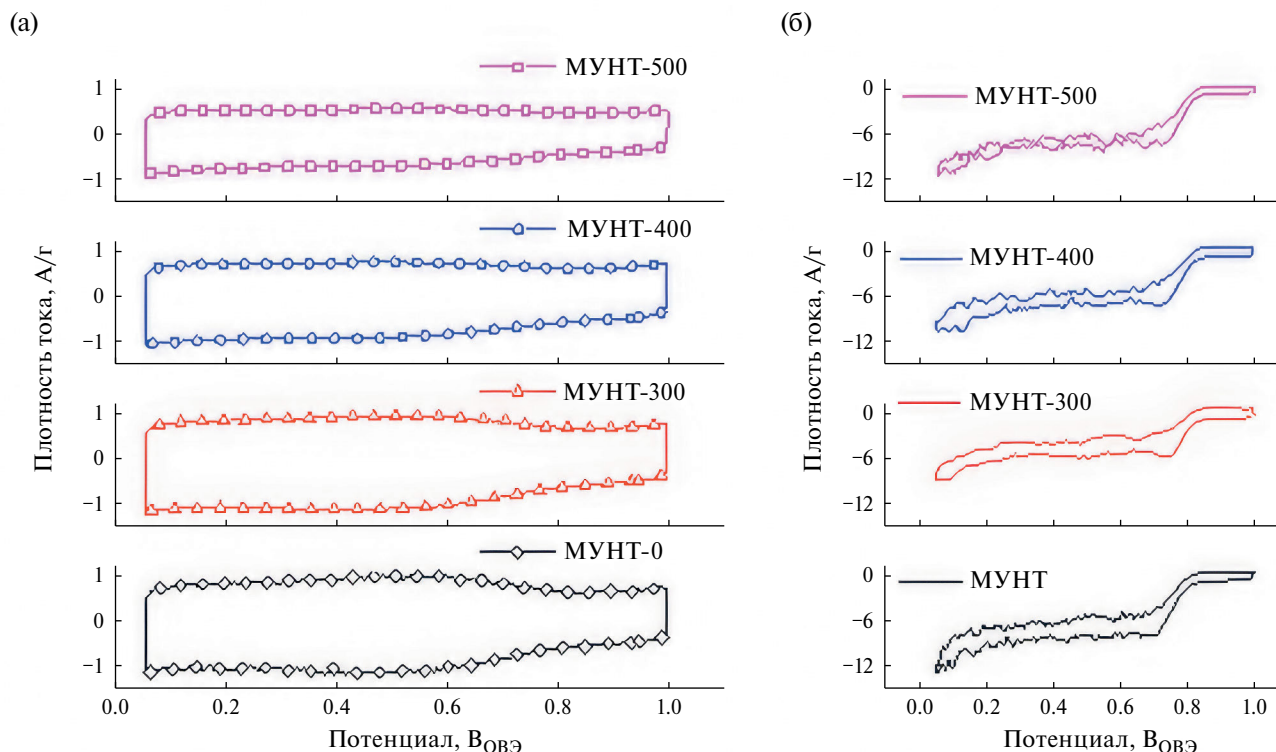


Рис. 6. Данные ЦВА исследуемых материалов, полученные в 0.1 М NaOH в диапазоне потенциалов 0.05–1 В_{ОВЭ}, скорость развертки потенциала 20 мВ/с в отсутствие (а) и присутствии кислорода (б).

прогретых образцов в 2.5–3 раза больше, чем у исходного, а наибольшее значение 76.0 А/г наблюдается для МУНТ-300. В литературе для различных углеродных материалов кинетические токи варьируются в диапазоне от 1.3 до 120 А/г [38].

Синтез H_2O_2 . Накопление H_2O_2 проводили при постоянном потенциале в течение 3 ч, хроноамперограммы приведены на рис. 8. Увеличение температуры восстановления приводит к снижению величины наблюдаемого тока с $-5.4 \text{ мА/см}^2_{\text{ГЕОМ}}$ для МУНТ-0 до $-2.6 \text{ мА/см}^2_{\text{ГЕОМ}}$ для МУНТ-500. Наблюдается незначительное (не более 5%) падение тока для всех катализаторов по прошествии 3 ч, что говорит о стабильности материалов в условиях эксперимента.

Самые высокие выходы H_2O_2 наблюдаются для образцов МУНТ-0 и МУНТ-300, 374 и 391 мг/л соответственно. Дальнейшее увеличение температуры восстановления приводит к снижению количества получаемого H_2O_2 на 35–46%. Полученные значения сравнимы или превосходят таковые, описанные в литературе [39, 40], для аналогичных материалов.

Фарадеевская эффективность после температурной обработки увеличивается с 65 до 75–78%,

а скорость накопления H_2O_2 варьируется в диапазоне 0.18–0.34 моль/(г·ч) (табл. 1).

Различия в каталитической активности и селективности связаны с различиями в содержании кислорода, составе кислородсодержащих поверхностных групп и дефектности поверхности. Катализаторы имеют схожую морфологию и текстурные характеристики, что позволяет не учитывать эти параметры при анализе полученных данных.

При обработке концентрированной азотной кислотой свежеприготовленных МУНТ (образец МУНТ-0) на поверхности образуются карбоксильные, ангидридные, эфирные, алкоксидные, лактонные и карбонильные группы, содержание кислорода составляет 6.7 ат. %, а соотношение интенсивностей $I_D/I_G = 1.40$.

Образец МУНТ-0 имеет кинетический ток, равный 26.6 А/г, фарадеевскую эффективность 65% и позволяет получить 374 мг/л H_2O_2 за 3 ч электролиза. Восстановление в водороде при 300°C приводит к удалению карбоксильных групп и уменьшению соотношения I_D/I_G , что свидетельствует об изменении дефектности поверхности в сторону большей упорядоченности. Такие изменения структуры и состава

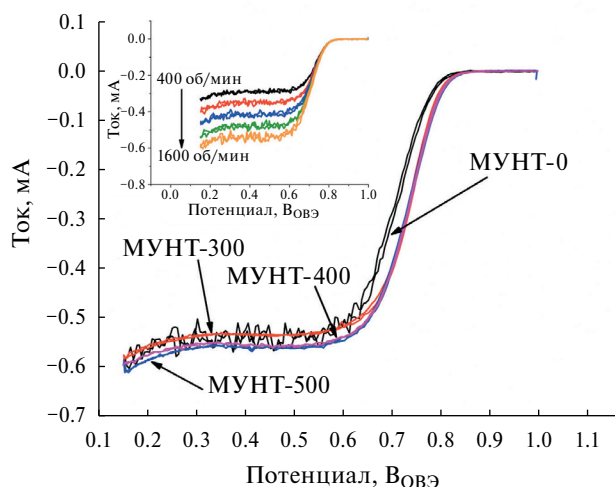


Рис. 7. ЦВА для исследуемых материалов, снятые на вращающемся дисковом электроде при скорости вращения 1600 об/мин в 0.1 М NaOH в присутствии кислорода. На вставке справа представлены ЦВА для МУНТ-0 при скоростях вращения 400–1600 об/мин в 0.1 М NaOH в присутствии кислорода.

поверхности повышают эффективность материала, что выражается в увеличении кинетического тока в 3 раза и росте фарадеевской эффективности на 13%. При дальнейшем увеличении температуры восстановления наблюдается постепенное изменение состава кислородсодержащих групп с преобладанием все более восстановленных форм, уменьшается содержание кислорода с 6.7 до 2.6 ат.% и снижается дефектность (снижение соотношения I_D/I_G с 1.16 до 1.08). Образцы МУНТ-400 и МУНТ-500 обладают меньшей каталитической активностью в РВК при сохраняющейся селективности образования H_2O_2 .

Предыдущие исследования показали, что различные дефекты (вакансии, краевые дефекты) на поверхности материала могут изменять электронную структуру УНТ и приводить к изменению энергии связи промежуточных продуктов РВК с активными центрами [25]. Кроме того, наличие поверхностных дефектов в катализаторе может ослабить связывание с кислородсодержащими частицами и препятствовать разрыву связи O—O [25, 41]. С другой стороны, кислородсодержащие группы как сами могут быть активными центрами в РВК, так и приводят к увеличению активности окружающих атомов углерода [18], при этом наибольшей активности материала способствуют одиночные эфирные группы на поверхности материала. Таким образом, высокая активность МУНТ-300 объясняется

комбинацией дефектности поверхности и состава кислородсодержащих групп. В свою очередь, наблюдаемое уменьшение активности с сохранением селективности для образцов МУНТ-400 и МУНТ-500 связано с постепенным уменьшением количества активных центров образования H_2O_2 вследствие уменьшения количества поверхностного кислорода и снижения дефектности поверхности. Подобное явление наблюдалось в работе [40] при окислении УНТ. Наши выводы согласуются с результатами, полученными в работах [18, 31], и частично с результатами [25, 32]. Расчеты методом теории функционала плотности, представленные в [18], также подтверждают полученные в ходе нашего исследования данные.

На всех исследованных катализаторах реакция восстановления кислорода протекает по 2-электронному пути, однако после температурной обработки наблюдается увеличение фарадеевской эффективности с 65 до 75–78%. Такое увеличение при одинаковом z в идентичных экспериментальных условиях можно объяснить разной степенью разложения пероксида водорода на исследуемых катализаторах. В работе этот параметр отдельно не оценивали, однако известно, что углеродные материалы катализируют разложение пероксида водорода [42–46]. Поэтому даже в условиях, обеспечивающих максимально быстрый отвод образующегося продукта с поверхности катализатора, т. е. при использовании вращающегося дискового электрода с кольцом, невозможно достичь 100% фарадеевской эффективности.

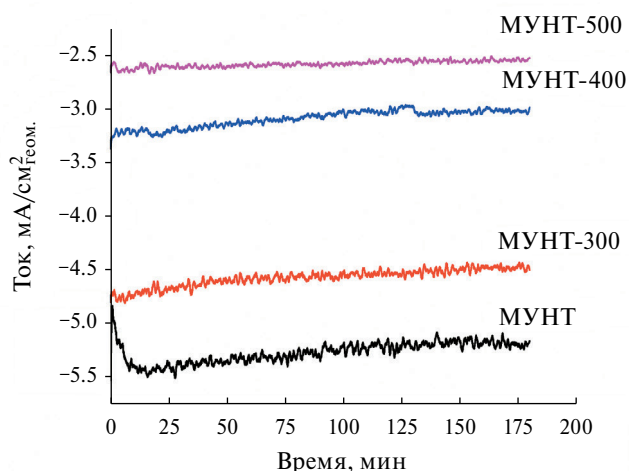


Рис. 8. Хроноамперограммы для исследуемых материалов, полученные в 0.1 М NaOH в процессе синтеза H_2O_2 при потенциале 0.4 ВОВЭ.

Увеличение фарадеевской эффективности после восстановления в водороде при 300°C, вероятно, связано со снижением дефектности поверхности (снижение соотношения I_D/I_G с 1.40 до 1.16), поскольку, как было показано в работе [45], на более разупорядоченной поверхности скорость разложения H_2O_2 выше. Дальнейшее увеличение температуры восстановления не приводит к росту фарадеевской эффективности. Это можно связать, во-первых, с тем, что эффект снижения дефектности менее выражен (I_D/I_G меняется с 1.16 до 1.08), а во-вторых, поверхностные кислородсодержащие группы в МУНТ-400 и МУНТ-500 представлены более восстановленными формами, а такие типы групп способствуют разложению H_2O_2 [45, 47, 48].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние условий модификации многостенных углеродных нанотрубок на их физико-химические характеристики, каталитическую активность и селективность в реакции электрохимического восстановления кислорода до пероксида водорода.

При модификации проводили окисление МУНТ концентрированной азотной кислотой, с последующим восстановлением в водороде при различных температурах, что позволило контролируемо изменять состав кислородных групп без изменения удельной площади поверхности и морфологии, что было подтверждено с помощью ТПД, РФЭС-анализа, КР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ. Показано, что восстановление при 300°C привело к удалению карбоксильных групп, при 400°C произошло исчезновение ангидридных групп, а при 500°C в материале остаются преимущественно карбонильные группы.

Исследование каталитической активности материалов в реакции восстановления кислорода продемонстрировало, что восстановительная температурная обработка увеличивает активность (в 2.5–3 раза) и селективность катализаторов в получении пероксида водорода (с 65 до 75–78%). Наибольшая эффективность достигается при восстановлении материала при 300°C: образец МУНТ-300 накапливает H_2O_2 со скоростью 0.34 моль/(г_{кат.}·ч) и селективностью 78%. Увеличение температуры восстановления выше 300°C не привело к изменению селективности, однако выход пероксида водорода снизился с 391 до 211 мг/л. Было высказано предположение, что

уменьшение содержания поверхностного кислорода и дефектов уменьшает количество активных центров на поверхности материала, что в целом согласуется с литературными данными. Уменьшение содержания кислорода до 2,6% привело к снижению выхода H_2O_2 на ~50%.

Таким образом, выбранная методика модификации позволяет управлять скоростью и селективностью образования пероксида водорода путем изменения содержания кислорода и состава кислородсодержащих групп на поверхности многостенных углеродных нанотрубок. Описанные закономерности интересны с фундаментальной точки зрения, внося свой вклад в изучение протекания реакции восстановления кислорода на модифицированных углеродных материалах, и с практической точки зрения, поскольку могут быть использованы при разработке эффективных катализаторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Центру коллективных исследований “ВТАН” Новосибирского государственного университета при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по договору № 075-12-2021-697 в помощи при проведении исследований методом просвечивающей электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Приготовление электрокатализаторов выполнено при финансовой поддержке Центра компетенций НТИ “Моделирование и разработка новых функциональных материалов с заданными свойствами” на базе НГУ. Для исследования электрохимической активности материалов использовали оборудование и компетенции молодежной лаборатории композитных материалов для электроники, созданной в НГУ в рамках ГЗ (№ FSUS-2022-0022).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hage, R. and Lienke, A., Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching, *Angewandte Chem. Intern. Ed.*, 2006, vol. 45, p. 206.

2. Raj, C.C. and Quen, H.L., Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique, *Chem. Engineering Sci.*, 2005, vol. 60, p. 5305.
3. Kosaka, K., Yamada, H., Shishida, K., Echigo, S., Minear, R.A., Tsuno, H., and Matsui, S., Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products, *Water Res.*, 2001, vol. 35, p. 3587.
4. Alvarez-Gallegos, A. and Pletcher, D., The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 44, p. 853.
5. De Leon, C.P. and Pletcher, D., Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, vol. 25, p. 307.
6. Perry, S.C., Pangotra, D., Vieira, L., Csepei, L.-I., Sieber, V., Wang, L., Ponce de León, C., and Walsh, F.C., Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide from water and oxygen, *Nature Rev. Chem.*, 2019, vol. 3, p. 442.
7. Tanev, P.T., Chibwe, M., and Pinnavaia, T.J., Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds, *Nature*, 1994, vol. 368, p. 321.
8. Clerici, M.G. and Ingallina, P., Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite, *J. Catalysis*, 1993, vol. 140, p. 71.
9. Noyori, R., Aoki, M., and Sato, K., Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide, *Chem. Commun.*, 2003, vol. p. 1977.
10. Lane, B.S. and Burgess, K., Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide, *Chem. rev.*, 2003, vol. 103, p. 2457.
11. Fierro, J., Campos-martin, J.M., and Blanco-brieva, G., Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process angewandte, *Angewandte Chem.—Intern. Ed.*, 2006, vol. 45, p. 6962.
12. Fukuzumi, S., Lee, Y.M., and Nam, W., Solar-Driven Production of Hydrogen Peroxide from Water and Dioxygen, *Chem.—A Europ. Journal*, 2018, vol. 24, p. 5016.
13. Davies, R. and Hickling, A., 686. Glow-discharge electrolysis. Part I. The anodic formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes, *J. Chem. Soc. (Resumed)*, 1952, vol. p. 3595.
14. Viswanathan, V., Hansen, H.A., and Nørskov, J.K., Selective electrochemical generation of hydrogen peroxide from water oxidation, *J. Phys. Chem. Letters*, 2015, vol. 6, p. 4224.
15. Chai, G.-L., Hou, Z., Ikeda, T., and Terakura, K., Two-electron oxygen reduction on carbon materials catalysts: mechanisms and active sites, *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, p. 14524.
16. Park, J., Nabae, Y., Hayakawa, T., and Kakimoto, M.-a., Highly selective two-electron oxygen reduction catalyzed by mesoporous nitrogen-doped carbon, *ACS Catalysis*, 2014, vol. 4, p. 3749.
17. Lei, Y., Liu, H., Jiang, C., Shen, Z., and Wang, W., A trickle bed electrochemical reactor for generation of hydrogen peroxide and degradation of an azo dye in water, *J. Advanced Oxidation Technol.*, 2015, vol. 18, p. 47.
18. Lu, Z., Chen, G., Siahrostami, S., Chen, Z., Liu, K., Xie, J., Liao, L., Wu, T., Lin, D., and Liu, Y., High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials, *Nature Catalysis*, 2018, vol. 1, p. 156.
19. Feller, T.-P., Hasché, F., Strasser, P., and Antonietti, M., Mesoporous nitrogen-doped carbon for the electrocatalytic synthesis of hydrogen peroxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 4072.
20. Perazzolo, V., Durante, C., Pilot, R., Paduano, A., Zheng, J., Rizzi, G.A., Martucci, A., Granozzi, G., and Gennaro, A., Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon as metal-free electrocatalysts for the in situ production of hydrogen peroxide, *Carbon*, 2015, vol. 95, p. 949.
21. Sidik, R.A., Anderson, A.B., Subramanian, N.P., Kumaraguru, S.P., and Popov, B.N., O₂ reduction on graphite and nitrogen-doped graphite: experiment and theory, *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, p. 1787.
22. Peng, Y., Bian, Z., Zhang, W., and Wang, H., Identifying the key N species for electrocatalytic oxygen reduction reaction on N-doped graphene, *Nano Research*, 2023, vol. p. 1.
23. Lee, J., Lim, J.S., Yim, G., Jang, H., Joo, S.H., and Sa, Y.J., Unveiling the cationic promotion effect of H₂O₂ electrosynthesis activity of O-doped carbons, *ACS appl. mater. & interfaces*, 2021, vol. 13, p. 59904.
24. Stamatin, S.N., Hussainova, I., Ivanov, R., and Colavita, P.E., Quantifying graphitic edge exposure in graphene-based materials and its role in oxygen reduction reactions, *ACS Catalysis*, 2016, vol. 6, p. 5215.
25. Jiang, Y., Ni, P., Chen, C., Lu, Y., Yang, P., Kong, B., Fisher, A., and Wang, X., Selective electrochemical H₂O₂ production through two-electron oxygen electrochemistry, *Advanced Energy Mater.*, 2018, vol. 8, p. 1801909.
26. Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., Kallitsis, I., and Galiotis, C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 2008, vol. 46, p. 833.
27. Rosca, I.D., Watari, F., Uo, M., and Akasaka, T., Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon*, 2005, vol. 43, p. 3124.
28. Li, M., Boggs, M., Beebe, T.P., and Huang, C., Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound, *Carbon*, 2008, vol. 46, p. 466.

29. Wepasnick, K.A., Smith, B.A., Schrote, K.E., Wilson, H.K., Diegelmann, S.R., and Fairbrother, D.H., Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments, *Carbon*, 2011, vol. 49, p. 24.
30. Panzer, R. and Elving, P.J., Nature of the surface compounds and reactions observed on graphite electrodes, *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20, p. 635.
31. Sun, F., Yang, C., Qu, Z., Zhou, W., Ding, Y., Gao, J., Zhao, G., Xing, D., and Lu, Y., Inexpensive activated coke electrocatalyst for high-efficiency hydrogen peroxide production: Coupling effects of amorphous carbon cluster and oxygen dopant, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2021, vol. 286, p. 119860.
32. Han, G.-F., Li, F., Zou, W., Karamad, M., Jeon, J.-P., Kim, S.-W., Kim, S.-J., Bu, Y., Fu, Z., and Lu, Y., Building and identifying highly active oxygenated groups in carbon materials for oxygen reduction to H₂O₂, *Nature commun.*, 2020, vol. 11, p. 2209.
33. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K.S., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Appl. Chem.*, 2015, vol. 87, p. 1051.
34. Al-Jishi, R. and Dresselhaus, G., Lattice-dynamical model for graphite, *Phys. Rev. B*, 1982, vol. 26, p. 4514.
35. Lee, S., Peng, J.-W., and Liu, C.-H., Probing plasma-induced defect formation and oxidation in carbon nanotubes by Raman dispersion spectroscopy, *Carbon*, 2009, vol. 47, p. 3488.
36. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., and Jorio, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. reports*, 2005, vol. 409, p. 47.
37. Kinoshita, K., *Electrochemical oxygen technology*, John Wiley & Sons, 1992. C. 4.
38. Lim, J.S., Kim, J.H., Woo, J., San Baek, D., Ihm, K., Shin, T.J., Sa, Y.J., and Joo, S.H., Designing highly active nanoporous carbon H₂O₂ production electrocatalysts through active site identification, *Chem.*, 2021, vol. 7, p. 3114.
39. Katsounaros, I., Cherevko, S., Zeradjanin, A.R., and Mayrhofer, K.J., Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion, *Angewandte Chem. Intern. Ed.*, 2014, vol. 53, p. 102.
40. Liu, W., Li, C., Ding, G., Duan, G., Jiang, Y., and Lu, Y., Highly efficient hydrogen peroxide electrosynthesis on oxidized carbon nanotubes by thermally activated-persulfate, *J. Materiomics*, 2022, vol. 8, p. 136.
41. Chen, S., Chen, Z., Siahrostami, S., Higgins, D., Nordlund, D., Sokaras, D., Kim, T.R., Liu, Y., Yan, X., and Nilsson, E., Designing boron nitride islands in carbon materials for efficient electrochemical synthesis of hydrogen peroxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2018, vol. 140, p. 7851.
42. Раздьяконова, Г.И., Кохановская, О.А., Лихолобов, В.А. Саморазложение пероксида водорода на поверхности дисперсного углерода. *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информ. технологии*. 2015. Т. 7. С. 180. [Razdyakonova, G.I., Kokhanovskaya, O.A., and Likholobov, V.A., Self-decomposition of hydrogen peroxide on the surface of dispersed carbon, *Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies* (in Russian), 2015, vol. 7, p. 180.]
43. Морозов, А.Р., Родионов, А.И., Каменчук, И.Н. Кинетика разложения пероксида водорода в воде. *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28. С. 46. [Morozov, A.R., Rodionov, A.I., and Kamenchuk, I.N., Kinetics of hydrogen peroxide decomposition in water, *Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2014, vol. 28, p. 46.]
44. Ribeiro, R.S., Silva, A.M., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., and Gomes, H.T., The influence of structure and surface chemistry of carbon materials on the decomposition of hydrogen peroxide, *Carbon*, 2013, vol. 62, p. 97.
45. Rey, A., Zazo, J., Casas, J., Bahamonde, A., and Rodriguez, J., Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide, *Appl. Catal. A: General*, 2011, vol. 402, p. 146.
46. Domínguez, C., Quintanilla, A., Ocón, P., Casas, J., and Rodriguez, J., The use of cyclic voltammetry to assess the activity of carbon materials for hydrogen peroxide decomposition, *Carbon*, 2013, vol. 60, p. 76.
47. Khalil, L.B., Girgis, B.S., and Tawfik, T.A.M., Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones, *J. Chem. Technol. & Biotechnol.: Intern. Res. in Process, Environmental & Clean Technol.*, 2001, vol. 76, p. 1132.
48. Oliveira, L.C., Silva, C.N., Yoshida, M.I., and Lago, R.M., The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition, *Carbon*, 2004, vol. 42, p. 2279.

ЮБИЛЕЙ КАФЕДРЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

1 ноября 2023 года на Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова отмечалась юбилейная дата — 90-летие образования кафедры электрохимии. Кафедра электрохимии была создана на Химическом факультете на базе лаборатории технической электрохимии, о чем свидетельствует Приказ по МГУ имени М.В. Ломоносова № 98, датированный маем 1933 г. Ее возглавил приглашенный в 1930 г. в МГУ в качестве профессора руководитель упомянутой выше лаборатории Александр Наумович Фрумкин (1895 — 1976 гг.), избранный в 1932 г. действительным членом Академии наук СССР. Одновременно в этот период А.Н. Фрумкин руководил работой отдела поверхностных явлений НИФХИ им. Л.Я. Карпова. В качестве заведующего кафедрой А.Н. Фрумкин проработал в течение 43 лет до своей кончины в 1976 г. С 1976 по 1998 г. кафедру возглавлял профессор Борис Борисович Дамаскин, а с 1998 по 2009 г. — профессор Олег Александрович Петрий. В настоящее время кафедрой заведует член-корреспондент РАН профессор Евгений Викторович Антипов.

К моменту создания кафедры А.Н. Фрумкин уже был широко известным блестящим ученым мирового уровня, автором фундаментальных экспериментальных и теоретических работ по равновесным свойствам заряженных межфазных границ. В 1933 г. им была опубликована знаменитая теоретическая работа, в которой впервые скорость электродного процесса была связана со структурой границы раздела между электродом и раствором. Эта работа ознаменовала появление нового направления в электрохимии — кинетики элементарного акта переноса электрона, что во многом и определило в дальнейшем научную тематику кафедры. Проверка созданной А.Н. Фрумкиным и вошедшей в мировую науку теории замедленного разряда была осуществлена на базе использования прецизионных данных по зависимостям скоростей электрохимических реакций от потенциала электрода и состава раствора, а также от строения границы электрод/раствор. Эти данные были получены в ходе проведения принципиально новых исследований с использованием усовершенствованных и оригинальных методов измерения. Эти работы проводились под руководством и с участием

Б.Б. Дамаскина и О.А. Петрия, что позволяет считать их прямыми учениками А.Н. Фрумкина.

Выдающийся научный вклад в исследование структуры границы электрод/раствор, безусловно, представляют фундаментальные работы Б.Б. Дамаскина, который является признанным авторитетом в этой области электрохимии. Под его руководством было выполнено огромное число экспериментальных работ, ставших надежной базой для разработки оригинальных феноменологических моделей строения границы раздела фаз. Созданная им совместно с А.Н. Фрумкиным теория адсорбции органических соединений вошла в фундаментальную электрохимию как теория Фрумкина — Дамаскина. Б.Б. Дамаскин затем распространил эти представления на адсорбцию ионов и коадсорбцию органических молекул и ионов. Широкую известность и мировое признание получили также работы Б.Б. Дамаскина по компьютерному моделированию в теории межфазных границ и по созданию и применению для анализа экспериментальных данных современных оригинальных статистических методов определения параметров адсорбированных слоев.

Следует отметить, что существенное развитие предложенная А.Н. Фрумкиным теория замедленного разряда с учетом структуры реагента и реального распределения зарядов в реакционном слое получила в работах, выполненных под руководством О.А. Петрия. Это позволило на основе достижений квантовой химии и с использованием современных расчетных методов теоретически оценить энергию активации электрохимического процесса и роль некоторых физически значимых эффектов, например, образования ионных пар в реализации его механизма.

Одним из важнейших направлений исследований, проводимых на кафедре, являются работы по электрокатализу. Огромный вклад в эту область внесли работы О.А. Петрия. Построение термодинамической теории поверхностных явлений, применимой к различным типам электродов, в том числе обратимо адсорбирующим с переносом заряда водород и кислород, явилось одним из важнейших результатов этих исследований. Эти работы внесли важный вклад в теорию электрокатализа, в выявление роли электронных и структурных факторов в

электрокаталитических процессах. Существенное внимание в этой области уделяется поиску новых электрокатализаторов, среди которых важное место занимают интерметаллические соединения, металлгидридные электроды, карбиды некоторых металлов, аморфные сплавы, электроды с модифицированной поверхностью. Самостоятельный научный и практический интерес представляют выполненные под руководством О.А. Петрия работы по физикохимии наноструктур и электрохимической нанотехнологии. При его непосредственном участии были начаты систематические работы с компанией РУСАЛ, в которых используются и развиваются представления электрохимического материаловедения. В 2006 г. на Химическом факультете МГУ была организована новая лаборатория РУСАЛ–МГУ для разработки новых технологий получения алюминия.

Кроме отмеченных выше научных направлений, в 1940-х годах на кафедре было начато систематическое исследование коррозионных процессов. Были получены важнейшие фундаментальные результаты в этой области, в частности были установлены механизм влияния ингибиторов коррозии и галогенидных солей на эти процессы, связь между составом водно-органических растворов и скоростью коррозии, процессами пассивации. В конце 1950-х годов на кафедре была выполнена принципиально важная пионерская работа — был создан метод вращающегося дискового электрода с кольцом. В настоящее время этот метод успешно и широко используется в электрохимии органических соединений при изучении механизма реакций, в ходе которых образуются неустойчивые промежуточные продукты.

В 1954 г. при кафедре была образована новая лаборатория (лаборатория радиационной химии, в настоящее время — лаборатория химии высоких энергий), задачей которой было изучение химического действия ионизирующего излучения на различные вещества, процессов образования и стабилизации радикалов, а также реакций с участием сольватированных электронов, что сближает электрохимию и радиационную химию.

Научные достижения руководителей кафедры были отмечены многочисленными наградами, в том числе международными. Помимо высоких государственных наград и наград различных

зарубежных университетов и химических обществ, А.Н. Фрумкин был награжден Палладиевой медалью Американского электрохимического общества “за выдающиеся достижения по познанию основ теории электрохимии и процессов коррозии” (1959 г.). Выдающиеся научные достижения и заслуги Б.Б. Дамаскина (2005 г.) и О.А. Петрия (2010 г.) перед мировой электрохимией были высоко оценены Международным электрохимическим обществом (ISE). Они были награждены одной из наиболее престижных наград общества — памятной медалью А.Н. Фрумкина (Frumkin Memorial Medal).

В настоящее время структура кафедры включает 5 лабораторий: материалов для электрохимических процессов, кинетики электродных процессов, электрохимической энергетики, химии высоких энергий и фундаментальных исследований проблем получения алюминия. Основные научные исследования коллектив кафедры проводит по следующим направлениям:

- разработка и исследование электродных материалов и электролитов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов;
- исследования процессов на границе электрод/раствор;
- исследования электрокатализаторов на основе платиновых металлов;
- электрохимическое наноструктурирование;
- исследование кинетики и механизмов радиационно-химических процессов.

Наряду с научными исследованиями на кафедре осуществлялась и осуществляется большая преподавательская деятельность: были созданы, читались и читаются оригинальные лекционные курсы на Химическом факультете МГУ, в филиалах МГУ в г. Шэньчжэне (КНР), г. Баку (Азербайджан) и г. Душанбе (Таджикистан), был организован и активно функционирует спецпрактикум. Сотрудники кафедры являются авторами 32 монографий, нескольких учебников и многочисленных учебных пособий. Некоторые из учебных материалов переведены на иностранные языки. За годы работы кафедра подготовила более 560 молодых специалистов и около 260 кандидатов наук для нашей страны и 23 зарубежных стран. Докторами наук стали 51 выпускник кафедры.

Е.В. Стенина, В.А. Сафонов, Е.В. Антипов

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
№ 0110270 от 8 февраля 1993 г., выдано Министерством печати
и информации Российской Федерации

Подписано к печати	г.	Дата выхода в свет	г.
Формат $60 \times 88 \frac{1}{8}$	Усл. печ. л.	Уч.-изд. л.	
Тираж	экз.	Зак.	Цена свободная

Учредители: Российская академия наук,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

- Автоматика и телемеханика
 Агрохимия
 Азия и Африка сегодня
 Акустический журнал
 Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы
 Астрономический журнал
 Биологические мембраны
 Биология внутренних вод
 Биология моря
 Биоорганическая химия
 Биофизика
 Биохимия
 Ботанический журнал
 Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук
 Вестник древней истории
 Вестник Российской академии наук
 Вестник российской сельскохозяйственной науки
 Водные ресурсы
 Вопросы истории естествознания и техники
 Вопросы ихтиологии
 Вопросы языкознания
 Вулканология и сейсмология
 Высокомолекулярные соединения. Серия А
 Высокомолекулярные соединения. Серия Б
 Высокомолекулярные соединения. Серия С
 Генетика
 Геология рудных месторождений
 Геомагнетизм и аэронавигация
 Геоморфология и палеогеография
 Геотектоника
 Геохимия
 Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология
 Государство и право
 Дефектоскопия
 Дифференциальные уравнения
 Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления
 Доклады Российской академии наук. Науки о жизни
 Доклады Российской академии наук. Науки о Земле
 Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки
 Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах
 Журнал аналитической химии
 Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова
 Журнал вычислительной математики и математической физики
 Журнал неорганической химии
 Журнал общей биологии
 Журнал общей химии
 Журнал органической химии
 Журнал прикладной химии
 Журнал физической химии
 Журнал эволюционной биохимии и физиологии
 Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Записки Российского минералогического общества
 Зоологический журнал
 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа
 Известия Российской академии наук. Механика твердого тела
 Известия Российской академии наук. Серия биологическая
 Известия Российской академии наук. Серия географическая
 Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка
 Известия Российской академии наук. Серия физическая
 Известия Российской академии наук. Теория и системы управления
 Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана
 Известия Российской академии наук. Энергетика
 Известия Русского географического общества
 Исследование Земли из Космоса
 Кинетика и катализ
 Коллоидный журнал
 Координационная химия
 Космические исследования
 Кристаллография
 Латинская Америка
 Лёд и Снег
 Лесоведение
 Литология и полезные ископаемые
 Мембраны и мембранные технологии
 Металлы
 Микология и фитопатология
 Микробиология
 Микроэлектроника
 Молекулярная биология
 Нейрохимия
 Неорганические материалы
 Нефтехимия
 Новая и новейшая история
 Общественные науки и современность
 Общество и экономика
 Океанология
 Онтогенез
 Палеонтологический журнал
 Паразитология
 Петрология
 Письма в Астрономический журнал
 Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
 Почвоведение
 Приборы и техника эксперимента
 Прикладная биохимия и микробиология
 Прикладная математика и механика
 Проблемы Дальнего Востока
 Проблемы машиностроения и надежности машин
 Проблемы передачи информации
 Программирование
 Психологический журнал
 Радиационная биология. Радиоэкология
 Радиотехника и электроника
 Радиохимия
 Расплавы
 Растительные ресурсы
 Российская археология
 Российская история
 Российская сельскохозяйственная наука
 Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
 Русская литература
 Русская речь
 Сенсорные системы
 Славяноведение
 Современная Европа
 Социологические исследования
 Стратиграфия. Геологическая корреляция
 США & Канада: экономика, политика, культура
 Теоретические основы химической технологии
 Теплофизика высоких температур
 Успехи современной биологии
 Успехи физиологических наук
 Физика Земли
 Физика и химия стекла
 Физика металлов и металловедение
 Физика плазмы
 Физикохимия поверхности и защита материалов
 Физиология растений
 Физиология человека
 Химическая физика
 Химия высоких энергий
 Химия твердого топлива
 Цитология
 Человек
 Экология
 Экономика и математические методы
 Электрохимия
 Энтомологическое обозрение
 Этнографическое обозрение
 Ядерная физика