

Том 60, Номер 2

ISSN 0424-8570
Февраль 2024

ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 2, 2024

Суперконденсаторы для экстремальных температур (обзор)

Ю. М. Вольфкович

95

Модельное описание процесса электроосаждения рыхлых осадков цинка
в импульсных режимах потенциала

В. С. Никитин, Т. Н. Останина, В. М. Рудой

124

Электрохимически индуцированное образование связи фосфор-метил
с участием комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{PPPPP}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BF}_4$

*Айрат М. Кучкаев, Айдар М. Кучкаев, А. В. Сухов, А. С. Иванов,
Х. Р. Хаяров, А. Б. Добрынин, О. Г. Синяшин, Д. Г. Яхваров*

139

Электрохимические свойства суперионных проводников $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$

*А. А. Глухов, О. Г. Резнических, Т. В. Ярославцева, Н. В. Урусова,
А. Е. Укше, Ю. А. Добровольский, О. В. Бушкова*

146

Деполяризация при электрохимическом выделении
отрицательного компонента сплава эвтектического типа

Ю. Д. Гамбург

154

Получение и электрокаталитическая активность
графен-фосфореновых структур, декорированных атомами кобальта

*Р. А. Манжос, Н. С. Комарова, А. С. Коткин, В. К. Кочергин,
Т. Р. Приходченко, А. Г. Кривенко*

159

Contents

Vol. 60, No 2, 2024

Supercapacitors for Extreme Temperatures: Review

Yu. M. Volfkovich

95

Model Describing of the Process of Electrodeposition
of Loose Zinc Deposits in Pulsed Potential Modes

V. S. Nikitin, T. N. Ostanina, V. M. Rudoy

124

Electrochemically Induced Phosphorus–Methyl Bond Formation Involving
the Complex $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{PPPPP}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BF}_4$

*Airat M. Kuchkaev, Aidar M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, A. S. Ivanov,
Kh. R. Khayarov, A. B. Dobrynin, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov*

139

Electrochemical Properties of Superionic Conductors $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$

*A. A. Glukhov, O. G. Reznitskikh, T. V. Yaroslavtseva, N. V. Urusova,
A. E. Ukshe, Yu. A. Dobrovolsky, O. V. Bushkova*

146

Depolarization at the Electrodeposition
of the Negative Component of the Eutectic Alloy

Yu. D. Gamburg

154

Production and Electrocatalytic Activity
of Graphene-Phosphorene Structures Decorated with Cobalt Atoms

*R. A. Manzhos, N. S. Komarova, A. S. Kotkin, V. K. Kochergin,
T. R. Prikhodchenko, A. G. Krivenko*

159

УДК 544.6;621.35

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР (ОБЗОР)

© 2024 г. Ю. М. Вольфович^а, *

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

* e-mail: yuvolf40@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 25.07.2023 г.

В данном обзоре рассмотрена литература по электрохимическим суперконденсаторам (ЭХСК), работающим при экстремальных температурах от -80°C до $+220^{\circ}\text{C}$, что очень важно для практики. Рассмотрено влияние следующих приемов и факторов на эффективность работы ЭХСК при экстремальных температурах: использование в качестве электролита ионных жидкостей; использование модифицированного гелевого электролита, комбинированного электролита, водных электролитов с низкой температурой замерзания; применение ацетонитрила в качестве растворителя электролита; использование глины в качестве твердого электролита; применение твердотельных ЭХСК; применение электродов с оптимизированной пористой структурой; использование графеновых и псевдоемкостных электродов; использование солнечных элементов; использование комбинированных приемов для создания суперконденсаторов для экстремальных температур. Несомненно, данный обзор будет представлять большой интерес как для фундаментальной электрохимии, так и для практики.

Ключевые слова: электрохимические суперконденсаторы, экстремальные температуры, ионные жидкости, гелевый электролит, графены

DOI: 10.31857/S0424857024020019, EDN: RFRJFE

SUPERCAPACITORS FOR EXTREME TEMPERATURES. REVIEW

© 2024 Yu. M. Volfkovich^а, *

^аA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry

and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

* e-mail: yuvolf40@mail.ru

This review considers the literature on electrochemical supercapacitors (ECSC) operating at extreme temperatures from -80°C to $+220^{\circ}\text{C}$, which is very important for practice. The influence of the following methods and factors on the efficiency of the ECSC at extreme temperatures is considered: the use of ionic liquids as an electrolyte; the use of a modified gel electrolyte, a combined electrolyte, aqueous electrolytes with a low freezing point; the use of acetonitrile as an electrolyte solvent; the use of clay as a solid electrolyte; application of solid-state ECSC; application of electrodes with an optimized porous structure; the use of graphene and pseudocapacitive electrodes; the use of solar cells; use of combined techniques to create supercapacitors for extreme temperatures. Undoubtedly. This review will be of great interest both for fundamental electrochemistry and for practice.

Keywords: electrochemical supercapacitors, extreme temperatures, ionic liquids, gel electrolyte, graphenes

ВВЕДЕНИЕ

Согласно общепринятому определению, впервые сделанному Конвеем, электрохимическими суперконденсаторами (ЭХСК) называются электрохимические устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические

зарядно-разрядные процессы и форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т.е. близка к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов [1]. ЭХСК подразделяются на двойнослойные конденсаторы

(ДСК), псевдоконденсаторы (ПсК) [2–14] и гибридные суперконденсаторы (ГСК) [15–22]. Для ДСК в определение Конвея нужно внести коррекцию: вместо “квазиобратимых” процессов нужно иметь ввиду “обратимых” (быстрых) процессов. ДСК, основанные на зарядении двойного электрического слоя (ДЭС) электродов, содержат электроды на основе высокодисперсных углеродных материалов (ВДУМ) с высокой площадью удельной поверхности (УП) $\sim 500\text{--}2500\text{ м}^2/\text{г}$. К ВДУМ относятся активированные угли (АУ), карбидные угли (это ВДУМ, полученные из карбидов), аэрогели, ксерогели, сажи, нанотрубки, нановолокна, графены и др. [23–42]. В электродах ПсК протекают быстрые квазиобратимые электрохимические реакции. В них в качестве основы электродов используются электропроводящие полимеры (ЭПП) (полианилин, политиофен, полипиррол и др.) или некоторые оксиды и сульфиды металлов, обладающие несколькими степенями окисления (RuO_x , MnO_x , MoS_x и др.).

Преимуществами ЭХСК по сравнению с аккумуляторами являются: (1) Более высокие мощностные характеристики. (2) Более высокий циклический ресурс до сотен тысяч и миллиона циклов для высокомоощных ЭХСК. (3) В принципе, у ДСК КПД по энергии (отношение энергии разряда к энергии заряда) может приближаться к 100%, поскольку, в отличие от аккумуляторов, у ДСК нет потерь энергии, обусловленных поляризацией электродных реакций. Величина КПД по энергии для ДСК ограничивается только омическими потерями энергии. Очень высокая величина КПД по энергии дает возможность применения ЭХСК в различных устройствах для аккумулялирования, хранения и выдачи энергии электрических сетей и для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей [43–46]. (4) Разные виды ЭХСК могут заряжаться и разряжаться в течение очень широкого диапазона времен от долей секунды до часов. (5) Многие виды ЭХСК обладают еще одним преимуществом — экологическим. Дело в том, что миллиарды свинцовых, щелочных и литиевых аккумуляторов после выработки своего ресурса оказываются в мусоре или в земле. Таким образом, туда попадают такие токсичные элементы, как свинец, никель, литий, фтор, сера и др. В противоположность этому, ЭХСК с углеродными электродами и с водными электролитами являются вполне экологическими, т.е. практически безвредными. Недостаток ЭХСК по сравнению с аккумуляторами — это меньшая удельная энергия. ЭХСК

подразделяются на два основных типа — мощностные (или импульсные), обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. Соответственно для каждого типа ЭХСК существуют свои области применения. Причем, области применения ЭХСК в отличие от аккумуляторов — это такие, где требуется намного большая удельная мощность, намного большая циклируемость или большая величина КПД по энергии. ЭХСК применяются в электромобилях, автомобилях, тепловозах — для стартерного запуска двигателей внутреннего сгорания, и в различных электронных устройствах. В электромобилях ЭХСК может применяться в комбинации с топливными элементами — для форсажных режимов. Кроме перечисленных выше преимуществ суперконденсаторов, нужно подчеркнуть еще одно очень важное преимущество: ЭХСК, в основном ДСК, надежно работают в условиях экстремальных температур, поскольку они не лимитируются кинетикой электрохимических реакций, а управляются законами электрофизики. Вот этому преимуществу суперконденсаторов и посвящен настоящий обзор. Кроме ДСК, в обзоре рассматриваются и другие типы ЭХСК, работающие при экстремальных температурах. Следует отметить, что статей и особенно обзоров на эту важную для практики тему в литературе очень мало.

Тем не менее в современной научной литературе имеются публикации, в которых описываются ЭХСК, которые могут работать при экстремальных температурах от -80 до $+220\text{ }^\circ\text{C}$, что очень важно для практики. Одни из суперконденсаторов могут работать при экстремально низких температурах, другие при экстремально высоких температурах, а третьи могут функционировать в очень широком диапазоне от очень низких до очень высоких температур.

Ниже перечислены основные особенности ЭХСК, которые позволяют им работать при экстремальных температурах. При разработке таких ЭХСК следует учитывать влияние экстремальных температур на замерзание, летучесть или воспламеняемость используемых электролитов, а также саморазряд суперконденсаторов.

1. Использование в качестве электролита ионных жидкостей

Среди неводных электролитов особое место занимают так называемые ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой органические соли,

жидкие при комнатной температуре. Они состоят из большого органического катиона и существенно меньшего по размерам неорганического или органического аниона. По сравнению с обычными электролитами ИЖ не содержат растворитель. Повышенное внимание к ионным жидкостям обусловлено наличием у них таких свойств, как широкий интервал жидкого состояния ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$); некоторые ионные жидкости характеризуются относительно высокой ионной проводимостью и широким окном потенциалов, негорючестью, способностью функционировать в высокотемпературных и низкотемпературных режимах, которые не достижимы для других жидких электролитов, нелетучестью (очень низкое давление паров); и взрывобезопасностью; большинство ИЖ не токсичны. В ряде работ исследовали применение ионных жидкостей в качестве электролитов в ЭХСК [45–52]. Наиболее широко используемыми в ЭХСК являются ИЖ в виде солей имидазолия и пирролидина, которые обладают наиболее высокой электропроводностью, в то время как окно электрохимической стабильности (ОЭС) достигает даже 5 В. В [45] были разработаны квазитвердотельные углеродные суперконденсаторы с ИЖ (гидросульфат IL-1-этил-3-метилимидазолия (EMIHSO_4)) на основе полимерной смеси поливинилового спирта и поливинилпирролидона и были получены большая удельная емкость 485 Ф/г и высокая удельная энергия 24.3 Вт ч/кг с длительной циклической работой до 5000 циклов при окне ОЭС 1.6 В. Для получения большой емкости ЭХСК с ИЖ должны иметь достаточно большой объем мезопор с размерами, большими, чем размер крупных катионов ИЖ. Однако, с другой стороны, емкость ДСК пропорциональна площади удельной поверхности (УП). Следовательно, удельная поверхность углеродных пористых электродов должна определяться именно мезопорами, а не микропорами. В [48] были разработаны ЭХСК с АУ-электродами и с электролитами на основе ИЖ; АУ-электроды на основе биомассы обладали сверхвысоким объемом мезопор 1.85 см³/г и УП 1771 м²/г. Была получена емкость ДЭС до 188 Ф/г при плотности тока 1 А/г, высокая удельная энергия 80 Вт ч/кг и удельная мощность 870 Вт/кг с длительной циклической работой до 5000 циклов при ОЭС 2.7 В. В [50] была развита теория для описания влияния небольшого количества воды, растворенной в ионной жидкости вблизи поверхности электрода.

В работе [53] было показано, что электролиты на основе ионной жидкости (ИЖ),

привлекательны для применения при экстремальных температурах в ЭХСК. В частности, смесь ИЖ-бутиронитрил (BuCN) обеспечивает достаточно высокую емкость (около 125 Ф/г при 500 мА/г) и превосходные характеристики при высоких токах. Важно отметить, что электролит ИЖ- BuCN может безопасно работать **при температуре от -20 до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$** , что преодолевает ограничения по высоким температурам современных коммерческих ЭХСК. Дополнительным преимуществом смесей ИЖ является то, что более высокая концентрация ионов в смесях ИЖ позволяет достичь большей удельной емкости. Проводимость ионной жидкости бис(трифторметансульфонил)имида N-бутил-н-метилпирролидиния (PYR14TFSI) можно увеличить с 2.48 мСм/см до 45 мСм/см путем смешивания с соответствующим растворителем. Важно отметить, что эти смеси растворителей также сохраняют широкий диапазон электрохимических напряжений 4–6 В.

В работе [54] предлагается новая смесь эвтектических ионных жидкостей на основе бис(трифторметилсульфонил)имида 1-этил-3-метилимидазолия и бис(трифторметилсульфонил)имида 1-пропил-3-метилпирролидиния для использования в качестве электролита в суперконденсаторах с широким температурным диапазоном. Электролит показал превосходные термические свойства с точки зрения высокотемпературного разложения ($440\text{ }^{\circ}\text{C}$), очень низкой температуры плавления (отсутствие фазового перехода до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также широкий электрохимический диапазон (4.4 В относительно Pt). Соответственно, симметричное суперконденсаторное устройство типа “таблетка” было выполнено с использованием пористых электродов из вспененного никеля в присутствии соответствующей смеси для расширенного диапазона рабочих температур **от -70 до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$** . Электрохимические характеристики устройства характеризовались большой величиной ОЭС 3.5 В, сохраняя высокую емкость двойного электрического слоя во всем диапазоне. Кроме того, значения поверхностной емкости от 5 мкФ/см² ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) до 100 мкФ/см² ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) были получены при высокой скорости сканирования 20 В/с, что свидетельствует о быстром электрохимическом отклике даже при таких экстремальных температурах с отличной циклической стабильностью.

Многочисленные приложения требуют устройств, способных выдерживать экстремальные температуры, но часто давление не учитывается. В работе [55] было проведено исследование ЭХСК

от комнатной температуры до $+170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Суперконденсатор был изготовлен с использованием электродов на основе АУ и ИЖ [PYR14] [TFSI] в качестве электролита. Все устройство было запечатано в вакуумный пакет и протестировано на специализированном испытательном стенде с высокой температурой и высоким давлением (НТНР). Устройство показало типичное поведение ДСК во всей области НТНР с емкостным откликом в диапазоне от низкого значения 46.4 мФ/см^2 при комнатной температуре до 84.6 мФ/см^2 при $+175\text{ }^{\circ}\text{C}$ с эталонным значением 58.8 мФ/см^2 . В этих условиях номинальные значения энергии составляли 92.8 мВтч/см^2 и 169.1 мВтч/см^2 соответственно.

В электродах микросуперконденсатора на основе луковичного углерода в форме луковичи (OLC), полученного методом электрофоретического осаждения (EPD), был использован электролит в виде эвтектической смеси ионных жидкостей; в результате чего был получен микросуперконденсатор, способный работать в диапазоне от -50 до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [56]. Это устройство было электрохимически охарактеризовано циклической вольтамперометрией и спектроскопией электрохимического импеданса при различных скоростях сканирования и различных температурах. При $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ была получена емкость 1.1 мФ/см^2 на площадь основания устройства при 200 мВ/с в пределах 3.7 В ; удельная энергия составила 15 мДж/см^2 и удельная мощность 240 мВт/см^2 . При $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ поддерживалось 76% емкости при скорости сканирования 10 мВ/с в пределах 3.7 В . За счет использования ИЖ этот микросуперконденсатор потенциально можно использовать в портативных электронных устройствах, которые необходимы для работы в условиях больших перепадов температур.

Для космических полетов и полярных экспедиций требуется использование новых технологий накопления энергии с отличной устойчивостью к экстремально низким температурам и способностью эффективно работать в течение продолжительных периодов времени. В этом контексте существует острая необходимость в изучении новых подходов и концепций, направленных на решение важнейших связанных проблем, получение понимания новых электрохимических реакций и явлений в различных ситуациях. В статье [57] представлен обзор того, как материалы электролитов и электродов в ЭХСК работают **при экстремально низких температурах**. Представлены критические проблемы, связанные

с проектированием таких ЭХСК, и основные достижения, позволившие преодолевать эти проблемы. Кроме того, обсуждается влияние различных электролитов (например, водных, органических и ионных жидкостей) на доступность ионов, межфазный перенос заряда и кинетику транспорта в ЭХСК в холодных условиях.

В работе [58] сообщается об изготовлении и электрохимических характеристиках ЭХСК нового типа, состоящего из лазерно-индуцированных графеновых (ЛИГ) электродов, полученных путем лазерной обработки полиимидной фольги и ионной жидкости бис(трифторметансульфонил)имида 1-бутил-1-метилпирролидиния в качестве электролита. Эта комбинация позволяет разработать гибкий микросуперконденсатор, пригодный для применения в суровых условиях. Было обнаружено, что условия работы лазера сильно влияют на поверхностную емкость, позволяя достичь около 4 мФ/см^2 при измерениях гальваностатическим методом заряда-разряда при 10 мкА/см^2 , с максимальным диапазоном рабочего напряжения 3 В . Такие ЭХСК работают до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рис. 1 приведена диаграмма Рагона для температур от $+40$ до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Из этого рисунка видно, что максимальная удельная энергия достигается при $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЭХСК для трех различных ионных жидкостей (1-пропил-1-метилпирролидиний-бис(фторсульфонил)имид — Pyr13FSI, 1-бутил-1-метилпирролидиний-бис(трифторметансульфонил)имид — Pyr14TFSI и 1-этил-3-метилимидазолий) — бис(трифторметансульфонил)имид — EMITFSI) были исследованы при температурах от -50 до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сравнивались с бинарными смесями с γ -бутиролактоном (ГБЛ) [59]. Бумага Buckyraperg, состоящая из одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ), использовалась для изготовления и изучения суперконденсаторов в форме монеты. ЭХСК, использовавший Pyr13FSI/GBL, продемонстрировал быструю потерю емкости уже после тысячи циклов при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Напротив, EMITFSI/GBL и Pyr14TFSI/GBL оказались очень перспективными для работы при высокой температуре (потеря емкости после 10 000 циклов составляла только 9% и 10%). Для этих двух смесей также проводились более жесткие испытания на старение при $+100$ и $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Потери емкости 23% и 15% были зарегистрированы после 500 ч испытаний при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ для EMITFSI/GBL и Pyr14TFSI/GBL соответственно. Емкость ЭХСК на основе Pyr14TFSI/GBL упала

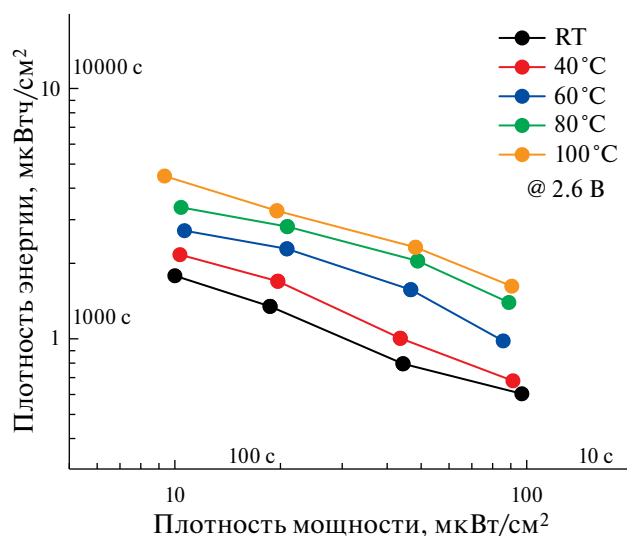


Рис. 1. Диаграмма Рагона для ЭХСК с ЛИГ электродами и ИЖ для температур +40, +60, +80 и +100 °C при токе 100 мкА/см² [58].

на 20% после 200 ч выдержки при температуре -50 °C, а ЭХСК с EMITFSI/GBL продемонстрировал замечательную стабильность во время выдержки при -50 °C с потерей емкости на 6.6% через 500 ч. Эти результаты показали, что комбинация EMITFSI/GBL работает должным образом в широком диапазоне температур [от -50 до $+100$ °C], и таким образом доказали, что предложенный подход очень перспективен для разработки высокопроизводительных суперконденсаторов, специально адаптированных для экстремальных условий.

Ионная жидкость, включенная в квазитвердый электролит (ILQSE), в работе [60] была приготовлена с использованием тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF₄) и диметакрилата полиэтиленгликоля (PEGDMA) для ЭХСК высокотемпературного применения. Приготовленный ILQSE продемонстрировал термическую стабильность до $+150$ °C, а суперконденсаторы имели удельную емкость 134 Ф/г.

Хотя гибкие полностью твердотельные суперконденсаторы (f-SSC) привлекают большое внимание как перспективные гибкие накопители энергии, большинство из них не могут работать при высоких температурах из-за летучести или воспламеняемости используемых в настоящее время водных и органических электролитов. В работе [61] сообщается об асимметричном ЭХСК с ИЖ на основе геля, обладающего очень высокими термостойкими характеристиками

и гибкостью. С этой целью недорогой оксид γ -FeOОН сначала осаждался электроосаждением на углеродную ткань, а псевдоемкостное поведение с типичной ИЖ было исследовано с помощью электрохимических микровесов на кристалле кварца (EQCM). Результаты показали, что псевдоемкость связана с редокс-процессом с участием катионов [EMIM]⁺, и сопровождается внедрением этих катионов, контролируемым диффузией. Используя преимущество очень высокой псевдоемкости γ -FeOОН, а также отличные характеристики гелевых ИЖ-электролитов (термостойкость, негорючесть, химическая инертность и широкий диапазон потенциалов), был изготовлен усовершенствованный высокотемпературный ЭХСК. В качестве основы анода был использован АУ, легированный азотом, в качестве основы катода был использован не легированный АУ. Такой ЭХСК показал очень высокие электрохимические характеристики при повышенных температурах, достигавшие максимальной объемной плотности энергии 1.44 мВт ч/см³ (на весь объем устройства) при $+200$ °C. Кроме того, такой ЭХСК способен сохранять стабильную способность к накоплению энергии во время процесса гибки даже при 180 °C, выдерживая такую самую высокую температуру при испытаниях на гибкость.

2. Модифицированный гелевый электролит

Гидрогелевые электролиты привлекают значительное внимание в области гибких суперконденсаторов из-за их внутренней безопасности, высокой гибкости и превосходной ионной проводимости. Однако богатая водой структура традиционных гидрогелевых электролитов неизбежно приводит к их замерзанию при отрицательных температурах, что, таким образом, ограничивает применение гибких суперконденсаторов при экстремально низких температурах. В [62] **органогидрогелевый электролит** был успешно изготовлен путем вытеснения части молекул воды из гидрогеля гидроксипропилцеллюлоза/поли(виниловый спирт) (HPC/PVA) раствором смеси LiClO₄ вода/глицерин. Введение глицерина и неорганической соли в матрицу гидрогеля эффективно предотвращает льдообразование воды при отрицательных температурах. Гибкий ЭХСК, содержащий оптимальный антифризный органогидрогелевый электролит, продемонстрировал очень высокую механическую и электрохимическую стабильность при отрицательных температурах. Даже если температура

упадет до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, суперконденсатор также может обеспечить удельную емкость 143.6 Ф/г (73.75% от емкости при $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$) с кулоновской эффективностью, приближающейся к $\sim 100\%$. Кроме того, электрохимические характеристики ЭХСК также могут хорошо поддерживаться при различных условиях изгиба. Считается, что эта работа сыграет большую роль в разработке незамерзающих гелевых электролитов для гибких накопителей энергии, работающих в экстремально холодных условиях.

Гибкие волокнистые суперконденсаторы (FSS) являются многообещающими кандидатами на хранение энергии для носимой электроники. Тем не менее, большинство FSS работают при комнатной температуре и используют токсичный легковоспламеняющийся органический электролит или концентрированные кислоты или основания, которые могут представлять угрозу безопасности, особенно для носимого текстиля, непосредственно прилипающего к коже человека при суровых температурах окружающей среды. В работе [63] сообщается о новом типе водных симметричных FSS с высокой безопасностью и рекордно высокой удельной энергией в **широком диапазоне рабочих температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (14.2 мкВтч/см^2) до $+75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (22.9 мкВтч/см^2)** с водным гелеобразным электролитом на основе LiCl-ПВС и нанокристаллическом волокнистом электродом типа ядро-оболочка. Изготовленные FSS продемонстрировали высокую гибкость, высокую удельную/объемную плотность энергии и стабильный срок службы при различных рабочих температурах, что указывает на их потенциальное применение в носимой электронике, работающей в любых климатических условиях.

Из-за возросшего спроса на носимые устройства были проведены обширные исследования гибких устройств для хранения энергии (например, аккумуляторов и суперконденсаторов) и датчиков мониторинга биосигналов. Для практического применения носимых устройств требуется стабильная работа вне зависимости от температуры окружающей среды. В [64] сообщается о термостойком гибком ЭХСК на основе синтезированного нового органогидрогелевого электролита, предназначенного для питания встроенного датчика деформации для мониторинга биосигналов. Данный ЭХСК показал высокую гравиметрическую емкость 123.4 Ф/г , 147.0 Ф/г и 156.2 Ф/г при температурах -20 , $+25$ и $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. После

трех повторяющихся циклов изменения температуры от -20 до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ начальная емкость почти полностью восстанавливалась. Кроме того, после 1000 циклов деформации изгиба емкость оставалась почти неизменной, что подтверждает гибкость устройства. Датчик деформации, изготовленный из того же органогидрогеля, продемонстрировал изменение сопротивления при деформации растяжением с коэффициентом чувствительности 1.77, 1.61 и 1.50 при $+25$, -20 и $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Благодаря вертикальной интеграции суперконденсатора и датчика деформации различные биосигналы, в том числе сгибание пальцев и глотание, успешно обнаруживаются с использованием накопленной энергии суперконденсатора.

Твердотельные суперконденсаторы имеют преимущества отсутствия утечек и гибкости, но обычно имеют низкую плотность энергии при низкой температуре. Это в значительной степени связано с существенно сниженной ионной проводимостью, а также с относительно низким окном напряжения гелевых электролитов. В [65] был разработан органогелевый электролит, устойчивый к низким температурам, путем систематической настройки ионной проводимости, температуры плавления и электрохимической стабильности растворителей с помощью ацетонитрила (AN), метилформиата (MF) и пропиленкарбоната (PC) соответственно. Настроенный гелевый электролит полимерной основы поли(винилиденфторид-гексафторпропилен) (ПВДФ-ГФП) с солью ионного электролита тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия (**EMIMBF₄**) показал ионную проводимость 2.95 мСм/см , скорость механической деформации 350% и окно напряжения $0-4\text{ В}$ при низкой температуре $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пакетная ячейка твердотельного ЭХСК, использовавшая АУ в качестве электродной основы, показала сохранение емкости на уровне 98.5% **при температуре $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$** по отношению к емкости при комнатной температуре, затухание емкости на 3.9% после 10 000 циклов заряда/разряда и очень высокую плотность энергии батареи 30.8 Втч/кг , что как минимум в три раза выше, чем у современных твердотельных ЭХСК.

Микросуперконденсаторы (МСК) считаются высококонкурентными источниками питания для миниатюрной электроники. Однако узкий диапазон напряжений и плохие антифризные свойства МСК в обычных водных электролитах приводят к низкой плотности энергии

и ограниченной адаптации к окружающей среде. В работе [66] сообщается о создании низкотемпературных и высокоплотных МСК на основе незамерзающих гибридных гелевых электролитов (ГГЭ) путем введения добавок этиленгликоля (ЭГ) в водный электролит LiCl. Поскольку ЭГ частично разрушает сеть водородных связей между молекулами воды, ГГЭ демонстрирует максимальное ОЭС 2.7 В и превосходные антифризные свойства с температурой стеклования -62.8°C . Кроме того, оптимизированные МСК с использованием микроэлектродов из АУ обладают существенной объемной емкостью 28.9 Ф/см^3 и плотностью энергии 10.3 мВтч/см^3 при напряжении 1.6 В, что в 2.6 раза выше, чем МСК, испытанные при 1.2 В. Важно отметить, что разработанные МСК демонстрируют сохранение емкости 68.3% даже при -30°C по сравнению со значением при $+25^{\circ}\text{C}$ и сверхдлительную циклируемость с 85.7% от начальной емкости после 15000 циклов, что указывает на исключительные низкотемпературные характеристики. Кроме того, эти устройства показали хорошую гибкость и модульную интеграцию. Таким образом, эта работа представляет собой общую стратегию реализации гибких, безопасных и незамерзающих микромасштабных источников питания, обладающих большим потенциалом для применения в микроэлектронике при отрицательных температурах.

Разработка гидрогелевых электролитов, сочетающих в себе повышенную ионную проводимость, отличный контакт между электролитом и электродом и высокую электрохимическую стабильность, представляет собой основное требование к гибким электронным устройствам для криогенных применений, но в настоящее время все еще является серьезной проблемой. В работе [67], использовавшей антифризные белки (АФБ), была разработана простая стратегия для стабилизации воды на молекулярном уровне, чтобы предотвратить замерзание, сохраняя при этом другие важные свойства гидрогелей при отрицательных температурах

Обладая уникальной структурой, имитирующей АФБ, гидрогель полиакриловая кислота – диметилсульфоксид, полученный быстрой однореакторной фотополимеризацией, обладает превосходной гибкостью, большой ионной проводимостью и прочной межфазной адгезией практически со всеми типами поверхностей при температуре до -40°C . Собранный

ЭХСК обеспечивал достаточно высокую удельную емкость 73 Ф/г при -40°C ($\sim 70\%$ емкости при $+20^{\circ}\text{C}$), сохранение емкости 84.5% после 5000 циклов заряда-разряда при -40°C и 85.8% сохранения емкости после 1000 циклов при предельном угле изгиба 180° и -40°C , что свидетельствует о высокой эффективности/стабильности в отношении циклического заряда-разряда и деформации конструкции в холодном климате. Вероятно, эта работа сыграет важную роль в разработке незамерзающих гидрогелевых электролитов для надежных гибких электронных устройств, работающих в экстремально холодных условиях.

Проводящие гидрогели (ГГ) являются идеальными электролитными материалами для изготовления гибких суперконденсаторов (ГСК) благодаря их высоким электрохимическим и механическим свойствам и способности к восстановлению после деформации. Тем не менее, большинство описанных ГГ получают химическим сшиванием синтетических полимеров и, таким образом, обычно они имеют такие недостатки, как плохая способность к самовосстановлению и неадаптируемость к температурам окружающей среды, что сильно ограничивает их применение. Чтобы преодолеть эти проблемы, в работе [68] был сконструирован проводящий ГГ с двойной сеткой альгинат натрия-бура/желатин путем динамического сшивания между альгинатом натрия (АН) и бурой через боратные и водородные связи между аминокислотами в желатине и АН. ГГ продемонстрировал отличное удлинение на 305.7% и быстрое самовосстановление за 60 с. Кроме того, в ГГ был введен материал с фазовым переходом (PCM), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который в сочетании с эффектом зародышеобразования буры повысил ионную проводимость и температурную адаптируемость ГГ. Гибкий суперконденсатор, собранный с использованием полученного ГГ в качестве электролита, показал высокую удельную емкость 185.3 Ф/г при плотности тока 0.25 А/г и хорошую стабильность с сохранением 84% емкости после 10 000 циклов и отличную термостойкость в диапазоне температур от -20 до $+60^{\circ}\text{C}$. Этот ГГ демонстрирует большой потенциал применения в качестве электролита для ГСК, и данный метод изготовления потенциально может быть расширен до изготовления самовосстанавливающихся ГСК с хорошей температурной адаптацией.

Для гибких суперконденсаторов остается сложной задачей одновременное поддержание высоких электрохимических характеристик в условиях высоких сжимающих напряжений и отрицательных температур. В [69] был изготовлен ЭХСК с высокой сжимаемостью и превосходной устойчивостью к низким температурам, содержащий разработанный двойной химически сшитый гидрогелевый электролит – поливиниловый спирт (ПВС)(гидрогель DN + EG) путем включения бинарного растворителя EG/H₂O. Синтезированный гидрогель DN + EG продемонстрировал значительное улучшение напряжения сжатия по сравнению с обычным химически сшитым гидрогелем (в 25 раз) и гидрогелем DN + EG (5.3 раза), а также продемонстрировал высокое напряжение сжатия (15.5 МПа), отличные свойства восстановления формы и высокую ионную проводимость (0.48 См/м) **даже при –40 °С**. Примечательно, что изготовленные суперконденсаторы демонстрируют высокое сохранение емкости при сильном сжимающем напряжении (почти 100% сохранение) или после четырех тысяч циклов изгиба на 180° (86.5%-ное сохранение) при –30 °С, показывая выдающиеся свойства сопротивления сжатию при отрицательных температурах. Считается, что эта работа прокладывает новый путь для разработки высокопроизводительных устойчивых к сжатию накопителей энергии, совместимых с экстремально холодными условиями.

Полимерный гидрогелевый электролит считается идеальным электролитом для гибких ЭХСК из-за его высокой ионной проводимости и выдающихся механических свойств. Однако, из-за отсутствия возобновляемых свойств и экологической устойчивости использование гидрогелевого электролита при разработке ЭХСК сталкивается с проблемами для суровых климатических условий. В этом случае, используя карбоксилированный хитозан в качестве матричного материала, акриламид в качестве мономера и глицерин в качестве увлажнителя, можно изготовить гидрогелевую электролитную мембрану нового типа, которая будет соответствовать стандартам возобновляемости и устойчивости к окружающей среде [70]. Полученная гидрогелевая электролитная мембрана имела ионную проводимость $2.59 \cdot 10^{-2}$ См/см, прочность на разрыв 0.8 МПа и водоудержание 55%. Суперконденсатор в сборке с мембраной из гидрогелевого электролита эффективно работал в широком диапазоне температур **от –11 до +70 °С**. ЭХСК также показал стабильные электрохимические

характеристики по сравнению с устройствами на основе первичных гидрогелевых электролитных мембран. Таким образом, эта работа дает новый взгляд на изучение устройств на основе гидрогелевого электролита с благоприятной экологической стабильностью и возобновляемостью.

При разработке суперконденсаторов все больший интерес вызывают многофункциональные гидрогелевые электролиты, обладающие гибкостью, прочной адгезией и устойчивостью к низким температурам. Лигнин является наиболее распространенным возобновляемым ароматическим биополимером в природе, однако он не привлек должного внимания для гидрогелевых электролитов из-за его нерастворимости и отсутствия гибкости. В [71] гидрогель полностью на биологической основе был создан из ковалентно сшитого лигнина (Lig) с взаимопроницающим желатином в щелочных растворах. Разработаны многофункциональные гидрогелевые электролиты с высокой ионной проводимостью 0.06 См/см, высокой адгезивностью и антифризными свойствами. Оптимизированный гибкий ЭХСК, сконструированный на основе гидрогелевого электролита Lig/желатина, показал высокую удельную емкость 145.14 Ф/г и высокую плотность энергии 4.86 Вт ч/кг при токе 0.5 А/г при комнатной температуре. Он может сохранять сравнимую удельную емкость 110.6 Ф/г при 0.5 А/г **даже при температуре –40 °С**. Многофункциональный гидрогель на основе лигнина обладает многообещающим потенциалом для суперконденсаторов, применяющихся в широком диапазоне условий окружающей среды.

Органогелевый электролит с противоударными свойствами и устойчивостью к высоким температурам был разработан путем растворения поливинилового спирта в этиленгликоле и смешивания с жидкостью-загустителем (STF) для изготовления ЭХСК, армированного STF [72]. Благодаря водородной связи между ЭГ и ПВС и термодинамической стабильности ЭГ, ЭХСК обладает хорошей устойчивостью к окружающей среде и может выдерживать **высокую температуру +80 °С** с высоким ОЭС 1.7 В. Кроме того, емкость ЭХСК увеличивалась на 90% за счет лучшей ионной проводимости органогеля при +80 °С. Что еще более важно, данный ЭХСК в соответствии с конструкцией может рассеивать и снижать силу удара молотка с 570 Н до 81 Н, демонстрируя выдающиеся противоударные свойства. Таким образом, эта работа открывает новые возможности для

разработки функциональных ЭХСК в качестве новых источников питания в носимой электронике и в области безопасности.

ЭХСК становятся эффективными устройствами для хранения энергии, но по-прежнему имеют ограниченную плотность энергии по сравнению с аккумуляторами. Электролиты считаются ключевым фактором, определяющим характеристики ЭХСК. Однако ни один из традиционных электролитов не может в полной мере удовлетворить растущие требования ЭХСК с точки зрения высокой ионной проводимости, превосходной стабильности, широкого диапазона напряжений и рабочих температур, а также заботы об окружающей среде. С этой целью в последние годы появились гибридные электролиты, которые, как считается, могут устранить эти недостатки. В обзоре [73] рассматриваются современные типы гибридных электролитов для ЭХСК, включая комбинацию водных и органических, водных и гелевых полимерных, ионных жидкостей и гелевых полимерных гибридных электролитов. Влияние различных гибридных систем на производительность ЭХСК и лежащие в их основе механизмы находятся в центре внимания обзора, а также обсуждаются перспективы и возможные направления, чтобы обеспечить дальнейшее понимание будущего развития этой области.

Гибкие суперконденсаторы на основе гидрогеля обладают высокой ионной проводимостью и превосходной удельной мощностью, но наличие воды ограничивает их применение в ситуациях с экстремальными температурами. В работе [74] гибкий ЭХСК для широкого диапазона температур, который может работать **при температурах от -20 до $+80$ °C**, был изготовлен с органо-гидрогелевым электролитом и комбинированным электродом (также известным как композит электрод /электролит). При введении высокогидратируемого LiCl в бинарный растворитель этиленгликоль (EG)/H₂O благодаря ионному гидратационному эффекту LiCl и взаимодействию водородных связей между молекулами EG и H₂O, органо-гидрогелевый электролит продемонстрировал хорошую морозостойкость (температура замерзания -113.9 °C), способность против высыхания (78.2% сохранения массы после вакуумной сушки при 60 °C в течение 12 ч) и превосходную ионную проводимость как при комнатной температуре (13.9 мСм/см), так и при низкой температуре (6.5 мСм/см через 31 день при -20 °C). Используя органо-гидрогелевый

электролит в качестве связующего, приготовленный композит электрод/электролит эффективно снижал импеданс поверхности раздела и увеличивал удельную емкость благодаря непрерывным каналам переноса ионов и увеличенной площади контакта поверхности раздела. Изготовленный таким образом ЭХСК обеспечивал удельную емкость 149 Ф/г, удельную мощность 160 Вт/кг и плотность энергии 13.24 Втч/кг при плотности тока 0.2 А/г. Начальная емкость может сохранять 100% после 2000 циклов при 1.0 А/г. Что еще более важно, удельная емкость может хорошо поддерживаться даже при -20 и $+80$ °C. Обладая другими преимуществами, такими, как превосходные механические свойства, данный суперконденсатор является идеальным источником питания, подходящим для различных условий работы.

Гибридные ЭХСК продемонстрировали большой потенциал для удовлетворения потребностей будущих разнообразных приложений, таких как электромобили и портативная/носимая электроника. В частности, водные гибридные суперконденсаторы с ионами цинка (ZHSC) привлекли большое внимание из-за их низкой стоимости, высокой плотности энергии и экологичности. Тем не менее, в типичных ZHSC используется металлический цинковый анод и обычный жидкий электролит, что приводит к проблемам с дендритами, ограниченной рабочей температурой и недостаточной гибкостью устройства. В [75] был разработан новый гибкий Zn-ion гибридный суперконденсатор (FZHSC) с использованием анода из активированного угля (AC), катода δ -MnO₂ и инновационного гелевого электролита на основе поливинилового спирта. В этой конструкции избегают тяжелого Zn-анода и проблем с его дендритами, а используют многослойный электрод с большим межслоевым расстоянием. Кроме того, изготавливаются гибкие электроды и они интегрируются с незамерзающим, растяжимым и сжимаемым гидрогелевым электролитом, что достигается за счет одновременного использования добавки глицерина и метода замораживания/оттаивания для регулирования водородной связи и микроструктуры. Полученный FZHSC продемонстрировал хорошую скорость, высокую плотность энергии (47.86 Вт ч/кг; 3.94 мВтч/см³), высокую удельную мощность (5.81 кВт/кг; 480 мВт/см³) и превосходную циклическую стабильность (~91% сохранения емкости после 30 000 циклов). Кроме того, данный FZHSC показал выдающуюся гибкость с практически неизменной емкостью даже

после различных непрерывных деформаций формы. Гидрогелевый электролит по-прежнему сохраняет высокую ионную проводимость при сверхнизких температурах ($\leq -30\text{ }^{\circ}\text{C}$), что обеспечивает хорошую цикличность FZHSC и надежное питание электронного таймера во всем климатическом диапазоне температур **от -30 до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$** .

Всете температурные гибкие суперконденсаторы ранее не были реализованы из-за проблем, связанных с обычными гидрогелевыми электролитами. Большое количество воды в гидрогелевых электролитах неизбежно замерзает и ограничивает перенос ионов при отрицательных температурах, а их структуры нестабильны при высоких температурах. В работе [76] сообщается о все температурных гибких ЭХСК на основе незамерзающего и термостойкого гидрогелевого электролита монтмориллонит/поли(виниловый спирт) (ММТ/ПВС). Материалы ММТ повышают термическую стабильность гидрогеля, а их ламеллярные структуры повышают ионную проводимость за счет формирования ориентированных проводящих путей. Водный электролит с температурой замерзания ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ используется путем простого введения диметилсульфоксида. Электролит обладает высокой ионной проводимостью $0.17 \cdot 10^{-4}$ и $0.76 \cdot 10^{-4}$ См/см при температурах -50 и $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. ЭХСК обеспечивает высокую емкость в широком диапазоне температур **от -50 до $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$** и демонстрирует превосходную циклическую стабильность в течение 10 000 циклов. Благодаря отличным механическим свойствам гидрогелевого электролита устройство обеспечивает стабильную энергоемкость в изменяющихся условиях.

В работе [77] новый гидрогель полиакриламид/монтмориллонит/ионная жидкость, содержащий этиленгликоль (EG-РАМ/ММТ/ЕМІВF₄, EG-РМЕ) со значительной растяжимостью, высокой ионной проводимостью и устойчивостью к широкому диапазону температур был синтезирован с помощью процесса полимеризации с поперечными связями. Двойная сетчатая структура улучшает механические свойства гидрогеля. Более того, введение EG и ЕМІВF₄ в гидрогель расширяет температурный диапазон. Интегрированный гибкий ЭХСК с широким диапазоном температур был изготовлен путем полимеризации полипиррольных электродов на гидрогеле. Встроенные гибкие суперконденсаторы обладают превосходной

ударной вязкостью при различных механических деформациях (например, при растяжении, сжатии и скручивании). Композитная пленка EG-РМЕ-РРy обладает высокой удельной емкостью для одиночного электрода 212 мФ/см^2 при 0.8 мА/см^2 , высокой плотностью энергии 9.4 мВтч/см^2 при плотности мощности 319.5 мВт/см^2 и хорошей ионной проводимостью 5.18 мСм/см при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также высокой ионной проводимостью 33.3 мСм/см **при $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$** . Встроенные гибкие суперконденсаторы обладают удовлетворительными электрохимическими свойствами благодаря быстрой диффузии ионов и низкому сопротивлению переносу заряда интегрированного универсального гидрогеля. Таким образом, разработанный гибкий ЭХСК на основе многофункционального гидрогеля может стать перспективным источником питания следующего поколения.

Обычные гидрогелевые электролиты имеют тенденцию значительно ухудшаться или даже дезактивироваться при высоких или низких рабочих температурах, что стало основным препятствием для разработки современных термостойких ЭХСК. В работе [78] впервые была предложена новаторская температуроустойчивая стратегия, которая позволила успешно изготовить новый гидрогелевый электролит с широким диапазоном рабочих температур. Фосфорную кислоту (РА) и воду в качестве смешанных растворителей использовали для растворения хитозана (CS) в комбинации с химически сшивающим полиакриламидом (РАAm) для получения прочных и клейких гидрогелей CS-РАAm. Между тем, основываясь на наличии молекул фосфорной кислоты, гидрогели CS-РАAm показали чрезвычайно высокую проводимость и широкий диапазон температурной устойчивости от -60 до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Удивительно, но вязкость и ударная вязкость практически не изменились. Затем гидрогели CS-РАAm в качестве электролитов были успешно соединены с электродами из АУ для создания суперконденсаторов, которые показали превосходную гибкость и электрохимическую стабильность **в широком диапазоне температур от -60 до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$** . Таким образом, можно предвидеть, что эта простая и эффективная стратегия обеспечит новое понимание и возможность для нового поколения гибких устройств накопления энергии с широкими температурными допусками.

Гибкий и самовосстанавливающийся суперконденсатор с высокой плотностью энергии при

работе при низких температурах был изготовлен с использованием комбинации композитных электродов на основе биоугля и полиамфолитного гидрогелевого электролита [79]. Полиамфолиты — новый класс прочного гидрогеля — обеспечивают способность к самовосстановлению и механическую гибкость, а также низкотемпературную работу водного электролита. Биоуголь (БУ) — углеродный материал, получаемый в результате низкотемпературного пиролиза биологических отходов. Включение восстановленного оксида графена (ВОГ) обеспечивает механическую целостность и электронную проводимость, поэтому электроды называются электродами из ВОГ с пониженным содержанием биоугля (БУ-ВОГ). Изготовленный ЭХСК показал высокую плотность энергии 30 Втч/кг с сохранением емкости ~90% после 5000 циклов заряда-разряда при комнатной температуре при плотности мощности 50 Вт/кг. При температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ЭХСК продемонстрировал плотность энергии 10.5 Втч/кг при плотности мощности 500 Вт/кг. Высокие характеристики при низких температурах, вероятно, связаны с концепцией незамерзающей воды вблизи гидрофильных полимерных цепей, что может мотивировать будущие исследования фазового поведения воды вблизи полиамфолитных цепей. Был сделан вывод, что комбинация электрода БУ-ВОГ и полиамфолитного гидрогелевого электролита перспективна для суперконденсаторов с гибкой электроникой и для низкотемпературных сред.

На основе вертикально ориентированных графеновых ионгелевых электродов (GI-EC) в [80] был разработан сверхбыстродействующий ЭХСК, который показал превосходные характеристики фильтрации в сети переменного тока как с термостойкостью до $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$, так и с широким диапазоном напряжений 4 В. Из-за того, что особо ориентированные нанолиты графена индуцируют перенос быстрых ионов, этот ионный электрохимический конденсатор продемонстрировал высокую удельную плотность энергии $1784\text{ мкФ В}^2/\text{см}^2$ с фазовым углом -80.0° (120 Гц) при $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$, что больше, чем у большинства известных ЭХСК. Кроме того, он может фильтровать сигналы произвольной формы для сглаживания сигналов постоянного тока и хорошо работает в широком диапазоне частот от 10 до 10^4 Гц. Простая интеграция GI-EC в последовательную или параллельную цепь также может обеспечить желаемую емкость или высокое напряжение. GI-EC с высокими

характеристиками, широким диапазоном напряжений и способностью адаптироваться к высоким температурам представляет большие перспективы для универсальных фильтрующих конденсаторов.

Гибкие суперконденсаторы вызывают все больший интерес из-за их высокой удельной мощности, длительного срока службы и надежной безопасности. Как и другие накопители энергии, гибкие ЭХСК демонстрируют серьезное снижение производительности, когда они работают в экстремально холодном и/или жарком климате, что значительно ограничивает их практическое применение. В [81] был разработан полимерный гидрогель с высокой ионной проводимостью для гибких ЭХСК с высокой производительностью и отличной климатической устойчивостью. Широкая температурная адаптируемость полимерного гидрогеля обеспечивается введением добавки диметилсульфоксида, который может образовывать многочисленные водородные связи с молекулами воды и функциональными группами молекул полимера. Оптимизированный гидрогель продемонстрировал высокую ионную проводимость 0.82 и 1.12 См/м при -20 и $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно, что сравнимо с проводимостью при комнатной температуре. Используя полимерный гидрогель в качестве электролита, полученные ЭХСК не только показали высокие электрохимические характеристики, но также сохраняли высокую емкость до 91 и 85% относительно комнатной температуры как при низких ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), так и при высоких ($+100\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах, соответственно. Кроме того, разработанные суперконденсаторы обладают отличной механической гибкостью даже при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полимерные гидрогели с широким температурным диапазоном могут быть легко функционализированы и широко использованы для других гибких энергетических устройств и электроники, работающих в суровых условиях.

ЭХСК привлекли значительное внимание из-за их высокой удельной мощности, быстрой скорости заряда-разряда и длительного срока службы. В последнее время с развитием науки и техники применение ЭХСК расширилось за пределы традиционных областей: крупномасштабное производство, распределение возобновляемой энергии и железнодорожные перевозки, новые поколения высокоточных электронных устройств, высокоточное военное оружие и устройства в других областях, связанных с экстремальными условиями труда. Экстремальные условия работы, такие

как экстремально высокие/низкие температуры и высокое растяжение/сжатие, поставили новые задачи и требования к структуре и составу ЭХСК [82]. Среди них электролит является ключевым компонентом, влияющим на работу, срок службы и безопасность ЭХСК. Полимерные электролиты с легким весом, высокой механической стабильностью, высокой гибкостью и безопасностью, а также хорошим межфазным контактом являются идеальными кандидатами для изготовления безопасных и гибких ЭХСК. В [82] рассматривается ход исследований полимерных электролитов для работы ЭХСК **в экстремальных условиях с точки зрения воздействия высокой/низкой температуры**, высокого растяжения/сжатия и высокой/низкой влажности. Кроме того, анализируются и обсуждаются ключевые проблемы, возникающие при разработке угольных электродов и полимерных электролитов для ЭХСК, работающих в экстремальных условиях, и будущие направления развития, которые могут дать новый импульс развитию и практическому применению суперконденсаторов.

Создание гидрогелевых электролитов со сбалансированной проводимостью, механической прочностью и гибкими свойствами остается сложной задачей, не говоря уже о способности работать в широком диапазоне температур и потенциалов. В основном это происходит из-за неизбежного замерзания и диссоциации большого количества молекул воды в полимерной матрице при отрицательных температурах и высоких потенциалах, что приводит к ухудшению электронных и механических характеристик. В [83] были разработаны анионные гели λ -каррагин (LC) и этиленгликоль в гидрогеле поливинилового спирта) для получения растяжимого и эластичного органо-гидрогеля с фиксированным каналом ионов K^+ . Он обеспечивает высокую ионную проводимость 8.3 См/м при комнатной температуре, 3.18 См/м **при $-40^\circ C$** и 9.67 См/м **при $+60^\circ C$** , демонстрируя превосходную антифризную способность и термическую стабильность, превосходящую большинство ранее опубликованных результатов для проводящих гидрогелей и органо-гидрогелей. Изготовленный ЭХСК показал высокую удельную емкость (113.6 Ф/г при $-40^\circ C$ и 331.8 Ф/г при $+60^\circ C$ при плотности тока 3 А/г), очень высокую удельную энергию (24.3 Вт ч/кг) с широким ОЭС (до 1.5 В). Еще более впечатляющим является то, что гибкое устройство может питать электронные часы в чрезвычайно суровых условиях, таких как сжатие, сгибание, а затем

погружение в ледяную воду без упаковки. Таким образом, анионный органо-гидрогель с фиксированными катионными (K^+) каналами открывает эффективный способ получения выдающегося гидрогелевого электролита для высокоэффективных гибких ЭХСК.

3. Комбинированный электролит

В работе [84] был представлен новый эвтектический электролит для суперконденсаторов, полученный путем смешивания хлорида холина и этиленгликоля. Было установлено, что молярное соотношение хлорида холина и этиленгликоля оказывает решающее влияние на вязкость, электропроводность и емкостные характеристики в экстремальных условиях ($-40 \dots +115^\circ C$). С повышением температуры вязкость электролита уменьшается с повышением электропроводности; аналогичное явление также имеет место в отношении емкостного поведения в экстремальных условиях. Электролит с молярным соотношением 1 : 2 (хлорид холина:этиленгликоль) при температуре $+115^\circ C$ имеет удельную емкость 362 Ф/г (при плотности энергии 50.33 Втч/кг), которая становится равной 102 Ф/г (с плотностью энергии 14.13 Втч/кг) даже при $-40^\circ C$. Данный эвтектический растворитель с участием хлорида холина и этиленгликоля может быть использован и для других электролитов, особенно для суперконденсаторов с широким диапазоном температур.

Электролиты вода-в-соли (WIS) вызывают повышенный интерес как альтернатива обычным водным или органическим электролитам. Электролиты WIS обладают интересным сочетанием безопасности, благодаря своему водному характеру и расширенному диапазону электрохимической стабильности, благодаря сильной координации между молекулами воды и ионами соли. Тем не менее стоимость, склонность к осаждению солей и медленный ионный перенос, приводящий к низкой скорости работы устройств, являются некоторыми внутренними недостатками электролитов WIS, которые еще необходимо устранить для их технологической реализации [85]. Стоит отметить, что отсутствие “свободных” молекул воды также может быть достигнуто добавлением определенного соразтворителя, способного координироваться с водой. Это случай эвтектической смеси, образованной между диметилсульфоксидом (ДМСО) и H_2O с молярным соотношением 1 : 2 и температурой плавления до $-140^\circ C$. Интересно, что

добавление солей в условиях, близких к насыщению, также приводило к повышению температуры кипения полученного раствора. В работе [85] была использована эвтектическая смесь ДМСО и H_2O для растворения LiTFSI в диапазоне молярности 1.1–8.8. Полученный электролит (например, так называемая водная эвтектика в соли) продемонстрировал высокие электрохимические характеристики ЭХСК в широком диапазоне экстремальных температур окружающей среды: от очень низких как -35°C до очень высоких как $+65^\circ\text{C}$.

4. Водные электролиты с низкой температурой замерзания

Экстремальные условия, такие как исследование космоса и жизнь в полярных регионах, требуют, чтобы электрохимические накопители энергии хорошо работали при сверхнизких температурах. Суперконденсаторы на водной основе (ASC) привлекли большое внимание из-за их надежной безопасности, высокой производительности и длительного срока службы. Однако их применение в условиях низких температур также сильно ограничено недостаточной низкой температурой замерзания электролита на водной основе. В статье [86], основываясь на способности к координации между ионами Ni^{2+} и Cl^- ограничивать продольный рост $\text{Ni}(\text{OH})_2$ вдоль кристаллической плоскости (0 0 1) и присущей водному раствору NaCl очень низкой температуре замерзания, экономичная соль NaCl была изучена на предмет ее способности как регулировать приготовление одномерных (1D) наностержней $\text{Ni}(\text{OH})_2$, так и участвовать в создании для ASC электролита с двумя растворенными веществами, устойчивого к сверхнизким температурам. Одномерные наностержни $\text{Ni}(\text{OH})_2$ состояли из пучков тонких наностержней диаметром около 16 нм, которые могут сократить расстояние транспортировки ионов OH^- и электронов, обеспечивая достаточное деформационное пространство для их взаимодействия друг с другом. Как трехэлектродная система, так и собранные ASC с использованием электродного материала из наностержней 1D $\text{Ni}(\text{OH})_2$, были применены для измерения удельных емкостей, и было обнаружено, что этот материал может давать значения в 1.6 раза выше, чем у 2D $\text{Ni}(\text{OH})_2$ нанолитов при соответствующих скоростях сканирования или плотности тока. С помощью двухрастворного электролита сохранение емкости указанного ЭХСК при -30°C составляло

до 61.1% от 0.5 до 10 А/г и 90.21% после 10 000 циклов при 5 А/г. Эти результаты демонстрируют не только потенциальное применение недорогого NaCl в системах хранения энергии, но и применение ASC в условиях сверхнизких температур.

Исследована работоспособность симметричных ЭХСК с электродами из АУ, полученными из микросфер ацетата целлюлозы в качестве прекурсора, с использованием нейтральных водных растворов сульфата натрия в качестве электролитов. Хотя электролиты на водной основе могут безопасно работать в широком диапазоне температур, исследования суперконденсаторов за пределами обычных условий комнатной температуры довольно ограничены, в то время как большинство исследований сосредоточено на ионных жидкостях в качестве электролитов. Однако, поскольку вода представляет собой дешевый, простой в обращении и экологически безопасный растворитель, важное значение имеют детальные температурные исследования ЭХСК с водными электролитами. В [87] было исследовано поведение суперконденсаторов с электролитами, имеющими различные концентрации Na_2SO_4 , в диапазоне температур от 0°C до $+60^\circ\text{C}$. Поскольку стабильная и безопасная работа суперконденсаторов с угольными электродами зависит исключительно от свойств электролита в этих условиях, электролиты были охарактеризованы в отношении их проводимости и вязкости при различных температурах. Активированные углеродные материалы были получены методом одностадийной карбонизации микросфер из ацетата целлюлозы с использованием КОН в качестве активатора, который добавляли к микросферам из ацетата целлюлозы в виде раствора для лучшей гомогенизации. ЭХСК с нейтральным 1 М раствором Na_2SO_4 в качестве лучшего состава электролита были испытаны при температурах от 0 до $+60^\circ\text{C}$ и показали удельную емкость от 91 Ф/г до 117 Ф/г, продемонстрировав хорошую стабильность при циклировании с сохранением не менее 95% начальной емкости за 2000 циклов. Плотность энергии 16.6 Втч/кг при удельной мощности 16 кВт/кг обеспечивалась при 25°C , тогда как плотность энергии повышалась при $+60^\circ\text{C}$ до 21.5 Втч/кг при несколько меньшей удельной мощности 13.7 кВт/кг. Никаких признаков электрохимической коррозии корпусов батарей после циклирования не наблюдалось, в отличие от кислотных электролитов с H_2SO_4 , протестированных для сравнения.

5. Ацетонитрил в качестве растворителя электролита

Хотя электролиты типа вода-в-соли (WIS) значительно расширили диапазон напряжений аккумуляторов и суперконденсаторов на водной основе, неизбежное осаждение высококонцентрированных солей при низких температурах приводит к снижению производительности и даже выходу из строя устройств. Введение органического сорастворителя может эффективно устранить этот существенный недостаток; однако основной механизм оставался неясным. В работе [88] было проведено исследование механизма подавления осаждения солей ацетонитрилом в электролитах WIS на основе NaClO_4 путем сочетания теоретического моделирования и экспериментальных измерений. Молекулы AN прочно координируются с ионами Na^+ , изменяя сольватную структуру комплекса катион-анион с агрегатов на контактные ионные пары и/или ионные пары, разделенные растворителем, ослабляя взаимодействие между анионами и катионами и тем самым подавляя осаждение NaClO_4 . Кроме того, с использованием гибридного электролита ЭХСК на основе углерода достигает окна напряжения 2.3 В. Впечатляет, что он также сохраняет **при сверхнизкой температуре $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 86.5% емкости** от таковой при комнатной температуре и демонстрирует высокую скорость и термостойкость.

Электрохимические характеристики при низких температурах были исследованы для коммерческого суперконденсатора (SC)600F с электролитами на основе ацетонитрила и смешанных электролитов AN + метилацетат (МА) [89]. От -40 до $+20\text{ }^\circ\text{C}$ AN электролит показал несколько более высокую емкость, чем у смешанных электролитов AN + МА (25 и 33 об. % МА). Однако **при $-55\text{ }^\circ\text{C}$ электролит AN вообще не циклировался**, в то время как смешанный электролит с МА нормально циклировался с небольшим уменьшением их емкости. Из измерений спектроскопии электрохимического импеданса было обнаружено, что общее сопротивление для элементов на основе AN при $-55\text{ }^\circ\text{C}$ примерно в 10 000 раз выше, чем при $+20\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как для электролита AN + МА было получено только 40-кратное увеличение сопротивления элемента.

6. Глина в качестве твердого электролита

Рабочие температуры современных электрохимических накопителей энергии ограничены электролитом вследствие деградации и нестабильности

сепаратора при высоких температурах. В [90] было показано, что адаптированная смесь материалов может облегчить работу суперконденсаторов при рекордных температурах, достигающих $+200\text{ }^\circ\text{C}$. Композитная конструкция электролита/сепаратора из природной глины и ионных жидкостей с углеродными электродами демонстрируют стабильную работу ЭХСК **при $+200\text{ }^\circ\text{C}$ с хорошей циклируемостью**. Такие высокотемпературные композитные электролитные системы могут стать универсальными для высокотемпературного преобразования и хранения энергии. При этом нужно учитывать, что определенные сорта природной глины обладают ионообменными свойствами.

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы для ЭХСК на основе электролита глины марки RTIL при 60 мВ/с и с окном потенциалов 5 В при различных температурах; кривые циклической стабильности конденсатора RGO | Глина:RTIL | RGO (где RGO это BOG) при $+200\text{ }^\circ\text{C}$ с окнами напряжения 2 В и 2.5 В; зависимости плотности энергии от плотности мощности конденсатора RGO | Глина:RTIL | RGO при различных температурах с окнами напряжения 2.0 В и 2.5 В; профили саморазряда ЭХСК на основе электролита глина:RTIL после зарядки до 2 В при постоянном токе и поддержания напряжения на уровне 2 В в течение 2 ч с последующим саморазрядом ЭХСК.

Из этого рисунка видно, данный суперконденсатор успешно функционирует при высоких температурах, включая $+200\text{ }^\circ\text{C}$.

Помимо относительно низкой плотности энергии, явление быстрого саморазряда также сильно ограничивает применение суперконденсаторов для периодического накопления энергии и электропитания. В работе [91] была предложена новая стратегия создания высокоэффективного твердотельного электролита на основе бентонитовой глины и ионной жидкости (BISE), которая может эффективно решить проблему саморазряда суперконденсаторов. ЭХСК на основе BISE демонстрируют чрезвычайно низкие характеристики саморазряда с падением потенциала разомкнутой цепи всего на 28.9% в течение 60 ч, что намного лучше, чем у обычных суперконденсаторов (40.1% за 12 ч). Что еще более важно, **даже при высокой температуре $+75\text{ }^\circ\text{C}$ суперконденсаторы могут по-прежнему обеспечивать низкое падение напряжения на 40% в течение 12 ч и могут стабильно обеспечивать высокое напряжение $>1.5\text{ В}$** , что гарантирует

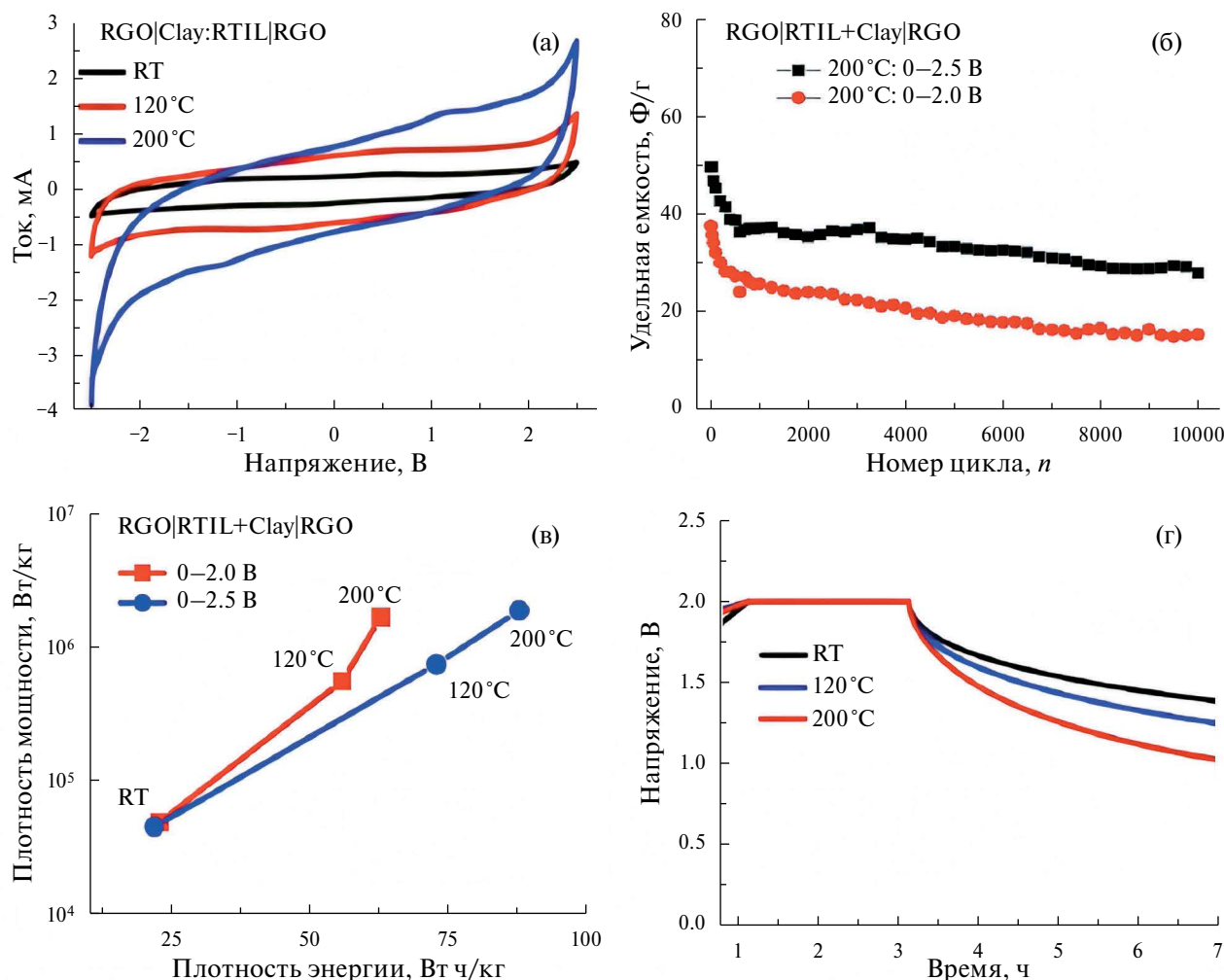


Рис. 2. (а) Циклические вольтамперограммы для ЭХСК на основе электролита глины: RTIL при 60 мВ/с и с окном потенциалов 5 В при различных температурах. (б) Циклическая стабильность конденсатора RGO | Глина: RTIL | RGO при +200 °С с окнами напряжения 2 В и 2.5 В. (в) Плотность энергии против плотности мощности конденсатора RGO | Глина: RTIL | RGO при различных температурах с окнами напряжения 2.0 В и 2.5 В. (г) Профили саморазряда ЭХСК на основе электролита глины: RTIL после зарядки до 2 В при постоянном токе, поддержания напряжения на уровне 2 В в течение 2 ч и последующего саморазряда ЭХСК [90]. RGO – это восстановленный оксид графена (ВОГ).

высокотемпературное преобразование и хранение энергии. Было также показано, что механизм низкого саморазряда возникает из-за удерживающего эффекта кремний-кислородных связей глины, которые подавляют челночный эффект переноса катионов железа и способствуют избирательному проникновению анионов электролита, вследствие анионообменных свойств глины. Следовательно, заметное снижение, как омической утечки, так и фарадеевского процесса, контролируемого диффузией, может резко ослабить характеристики саморазряда. На основе BISE были также разработаны суперконденсаторы в мягкой упаковке с низким значением саморазряда 23.6% за 20 ч.

Очевидно, что данный метод может открыть путь к использованию суперконденсаторов с чрезвычайно низким саморазрядом в широком диапазоне температур путем более глубокого понимания механизма саморазряда и, кроме того, для эффективного накопления энергии суперконденсаторов.

7. Твердотельные суперконденсаторы

Повышение устойчивости к низким температурам электрохимических накопителей энергии (например, суперконденсаторов, аккумуляторных батарей) в холодном климате важно для автомобилей, носимых устройств и интеллектуальных

сетей, используемых в **высокогорных районах и полярных регионах**. В последнее время большое внимание уделяется долговечности и производительности ЭХСК в различных температурных условиях, особенно при низких температурах. Однако до сих пор медленная диффузия ионов, вызванная замерзанием электролита, ограничивает низкотемпературные характеристики и долговечность суперконденсаторов. В [92] был изготовлен инновационный “ледяной гель” (IG) с электропроводностью (1.79×10^{-4} См/см при -15°C), подходящей гибкостью и значительной устойчивостью к низким температурам. Были использованы поливиниловый спирт и соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при сверхбыстрой заморозке жидким азотом. После этого был собран ЭХСК симметричной конфигурации с двумя гибкими электродами и электролитами IG. Электролит IG является особым твердотельным ионным проводником, который может обеспечить эффективную транспортировку ионов в ЭХСК при экстремально низких температурах с высокими электрохимическими характеристиками. Например, **даже при температуре -80°C ЭХСК** показал хорошие результаты с коэффициентом сохранения емкости 91.8% после 7000 циклов. Кроме того, замечательные механические свойства, обеспечиваемые IG, также придают суперконденсатору большую долговечность при различных резких деформациях при отрицательных температурах. Эта работа открывает новые возможности для разработки универсальных твердотельных электролитов с широким диапазоном рабочих температур в суровых условиях для портативных и носимых накопителей энергии.

Электрохимические свойства большинства суперконденсаторных устройств быстро ухудшаются при отклонении рабочей температуры от комнатной. Чтобы использовать потенциал восстановленного оксида графена в суперконденсаторах при экстремальных температурах, требуется эластичный электролит, работающий в широком диапазоне температур. В работе [93] в ЭХСК с симметричными электродами из ВОГ была использована гибкая мембрана из твердого электролита с низким сопротивлением (SSEM) для работы в **диапазоне температур от -70 до $+220^\circ\text{C}$** . SSEM состоит из смеси поликатиона-полибензимидазола, легированного фосфорной кислотой (H_3PO_4), и этот материал продемонстрировал очень высокие значения проводимости в диапазоне от 50 до 278 мСм/см

в диапазоне температур от -25 до 220°C . Изготовленный ЭХСК имел максимальную емкость 6.8 мФ/см^2 при $+100^\circ\text{C}$. Плотности энергии и мощности варьировались от 0.83 до $2.79 \text{ мВт ч см}^{-2}$ и от 90 до 125 мВт см^{-2} соответственно. Работа при высоких температурах обеспечивается за счет поликатиона в SSEM, закрепляющего анионы фосфатного типа, предотвращающего испарение H_3PO_4 . Низкотемпературная работа суперконденсатора с SSEM объясняется тем, что матрица SSEM снижает температуру замерзания H_3PO_4 для поддержания структурной диффузии протонов.

Электрохромные асимметричные суперконденсаторы (ЭАС) в последние годы привлекли огромное внимание из-за их потенциала для гражданской портативной и интеллектуальной электроники следующего поколения. Однако получение полностью твердотельных ЭАС с низким уровнем саморазряда и эффективной совместимостью с окружающей средой остается серьезной проблемой. В работе [94] были изготовлены высокоэффективные полностью твердотельные ЭАС на основе положительного электрохромного электрода MnO_2 и отрицательного электрохромного электрода WO_3 . Полученные ЭАС обладают высокими мощностью/энергоемкостью (991.2 Вт/кг // 117 Вт ч/кг и $15\,840 \text{ Вт/кг}$ // 44.3 Вт ч/кг), превосходной электрохимической долговечностью (после 2000 циклов остается 98.4% от исходной емкости). Непрерывные циклы осуществлялись даже при $+60^\circ\text{C}$). Примечательно, что изготовленный ЭАС по-прежнему может поддерживать стабильное и обратимое изменение цвета даже в суровых условиях, когда рабочие температуры постоянно меняются **от -20 до $+60^\circ\text{C}$** . Механизм саморазряда, контролируемый диффузией, преобладает в начальном процессе саморазряда при высоких рабочих температурах (например, 60°C), в то время, как перераспределение заряда, так и механизм, контролируемый диффузией, вносят одинаковый вклад при более низких рабочих температурах (например, при -20°C). Впечатляет то, что ЭАС демонстрирует небольшую потерю напряжения (ниже 18%) в течение 10 ч при работе в условиях экстремальных температур. Эта работа может способствовать разработке электрохромных устройств с низким саморазрядом в широком диапазоне рабочих температур для эффективного накопления энергии.

Гелевые электролиты имеют большое значение для суперконденсаторов, работающих при

высоких температурах. Однако принципиальной проблемой для ЭХСК, использующих водно-гелевые электролиты при повышенных температурах, является обеспечение хорошей долговечности за счет испарения воды. В [95] сообщается о гелеобразном электролите “вода-в-соли”, который демонстрирует превосходную водоудерживающую и даже водопоглощающую способность. Примечательно, что квазитвердотельный ЭХСК на гелевом электролите способен работать и демонстрировать длительный циклический ресурс **в широком диапазоне температур от комнатной до +120 °С в экстремально сухой атмосфере**, что является лучшим показателем среди ЭХСК на основе водного геля.

Хотя рабочие температуры имеют решающее влияние на производительность суперконденсаторов, однако влияние температуры на псевдоемкостное поведение редко изучается для гибких высокопроизводительных волоконных ЭХСК. В [96] систематически исследовали при различных температурах окружающей среды **от –5 до +55 °С** электрохимические реакции полностью твердотельных ЭХСК на основе волокон, состоящих из электродов из углеродных нанотрубок (УНТ), декорированных пористыми УНТ/полианилин (ПАНИ) и гелевым электролитом. Результаты показали, что емкость ЭХСК сначала увеличивается при повышении температуры ниже +40 °С и снижается при +55 °С. Внутреннее сопротивление постепенно снижается, а саморазряд ускоряется при высоких рабочих температурах. Суперконденсаторы с гибкими волокнами, модифицированные УНТ/ПАНИ, также являлись успешными при испытаниях на стабильность при циклировании в условиях высоких температур. После 5000 циклов заряда-разряда при +55 °С емкость сохраняется только на уровне 43.86%, что намного ниже аналогичного показателя при низких температурах. Это исследование обеспечивает фундаментальное понимание температурной зависимости псевдоемкостного поведения волоконных суперконденсаторов на основе ПАНИ.

Гелевые электролиты в настоящее время вызывают значительный интерес для гибких суперконденсаторов. Обычные гидрогелевые электролиты имеют ограниченную пригодность при низких/высоких температурах, так как содержат большое количество воды. Это затрудняет их применение в ЭХСК в суровых условиях. В [97] была изготовлена новая мембрана из гель-полимерного электролита (ГПЭ) на основе системы PVdF-HFP/

EMITf/Al(Tf)₃. Оптимизированная мембрана ГПЭ демонстрирует высокую ионную проводимость $\sim 1.6 \times 10^{-3}$ См/см при комнатной температуре с высоким значением $\sim 0.8 \times 10^{-3}$ См/см, при температуре замерзания –20 °С. Приготовленная мембрана ГПЭ также имеет широкий диапазон электрохимической стабильности (~ 5.6 – 4.2 В) **в диапазоне температур от –20 до +60 °С**. Суперконденсаторы с мембраной ГПЭ и графеновыми нанопластинчатыми электродами продемонстрировали очень высокие емкостные характеристики (323.9 Ф/г при 2 В) и стабильность при циклировании (более 50 000 циклов) при комнатной температуре. При температуре –20 °С суперконденсаторы по-прежнему сохраняют многообещающие емкостные характеристики и выдающуюся стабильность при циклировании. Кроме того, разработанные гибкие суперконденсаторы обеспечивают высокую производительность при различных условиях изгиба и сохраняют устойчивость к низким температурам. Сделан вывод, что устойчивая к низким температурам мембрана ГПЭ на основе системы PVdF-HFP/EMITf/Al(Tf)₃ потенциально может применяться в гибких суперконденсаторах в суровых условиях.

В [98] с использованием пористых углеродных электродов и твердого электролита был изготовлен полностью твердотельный двойнослойный конденсатор, работающий при высоких температурах. Такой подход открывает путь к более безопасным и гибким устройствам. Ионгель использовался в качестве твердого электролита и одновременно в качестве сепаратора в этом полностью твердом ДСК. Синтезированный ионгель обладает высокой ионной проводимостью в широком диапазоне температур от 4 мСм/см при 20 °С до 26 мСм/см при 100 °С. Приготовленный таким образом полностью твердотельный ДСК был способен выдерживать рабочую температуру **до +100 °С** при напряжении элемента 2.5 В. Длительное циклирование гальваностатического заряда-разряда более 25 000 циклов было осуществлено при +100 °С, что продемонстрировало очень хорошее сохранение емкости. Таким образом, ДСК на основе ионгеля являются подходящими для высокотемпературных сред.

8. Электроды

с оптимизированной пористой структурой

Работа суперконденсаторов в широком диапазоне температур важна для возможности их эффективной работы в суровых условиях. Тем

не менее суперконденсаторы для экстремальных условий по-прежнему представляют собой серьезную проблему из-за неизбежного снижения производительности, вызванного медленной диффузией ионов и увеличением неиспользуемой поверхности, создаваемой микропорами. В работе [99] сообщается о стратегии модификации углеродных материалов для широкотемпературных электродов суперконденсаторов. Поливинилпирролидон создает проводящие углеродные мостики между углеродными нанотрубками и мезопористыми углеродными сферами и образует хорошо взаимосвязанную углеродную сеть. Высокая электропроводность и термостабильность полностью углеродного электрода обеспечивают сохранение высокой емкости **в диапазоне температур от -40 до $+80$ °C**. Полностью углеродные электроды без связующего вещества обладают превосходной долговременной стабильностью с высокой механической прочностью при непрерывном изгибе от 0 до 360°. В работе демонстрируется конструкция полностью углеродных электродов с переплетением аморфного углерода для ЭХСК с высокими характеристиками как при низких, так и при высоких температурах.

Трехмерные сотообразные пористые углеродные материалы с иерархической пористой структурой, легированной N/S, были получены в [100] из хитозанпротонной соли ($([Chit][HSO_4])$) комбинированным методом двойного шаблона и самосборки без растворителя. Ключ к этой стратегии приготовления: не используются никакие растворители или катализаторы; материал F127 и додецилсульфат натрия используются соответственно в качестве мезопористых и макропористых темплатов, а $([Chit][HSO_4])$ может использоваться не только в качестве источника углерода, источника N/S, но и в качестве микропористого порообразователя при карбонизации. Одновременно существуют черты уникальной сотовой иерархической структуры пор с большой площадью удельной поверхности до 927 м²/г и эффективного легирования гетероатомами (N: 5.13 ат. %, S: 2.51 ат. %), что значительно улучшает электрохимические характеристики полученных углеродных электродов. С электролитом КОН была получена высокая емкость 302 Ф/г и превосходная стабильность при циклировании с сохранением 99% емкости в течение 5000 циклов. Примечательно, что собранные симметричные гибкие твердотельные ЭХСК сохраняют отличные емкостные свойства и стабильность **при экстремальных температурах**

от -20 до $+100$ °C и при изгибе (0°~180°). Кроме того, в электролите Na₂SO₄ суперконденсаторы демонстрируют высокую плотность энергии 17.6 Вт ч/кг при плотности мощности 250 Вт/кг. Очень высокая производительность в большей степени обеспечивает большой потенциал для высокоэффективного накопления энергии для пористых углеродных материалов типа N/S (азот/сера) с трехмерной сотоподобной иерархической структурой. На рис. 3 приведены распределения пор по радиусам для трех разработанных электродов, легированных N/S, со следующими величинами УП: HPSM (927 м²/г); PCM (356 м²/г) и CM (293 м²/г).

Влияние температуры и характеристик материала сепаратора (состав, пористость, структура) на работоспособность ЭХСК на основе микропористых углеродных электродов, изготовленных из карбида титана, в 1 М растворе тетрафторбората триэтилметиламмония в смеси диметилкарбоната, этиленкарбоната и пропиленкарбоната с объемным соотношением 1 : 1 : 1, было исследовано методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса при температурах **от $+24$ до -30 °C** [101]. Из растворов поливинилиденфторида в N,N-диметилацетамиде или смеси N,N-диметилформамида и ацетона (массовое соотношение 8 : 2) методом электроформования были изготовлены сепараторные материалы. Было исследовано влияние температуры, пористости и химического состава сепаратора на форму циклических вольтамперометрических кривых и графиков Найквиста, низкочастотную предельную последовательную емкость и сопротивление, параллельную емкость и сопротивление, постоянную времени, комплексные составляющие мощности, удельную энергию и мощность ЭХСК.

9. Использование графеновых электродов

Термически стабильные накопители энергии с длительным циклированием, способные работать при высоких температурах, привлекают большое внимание из-за их важности для повышения термической безопасности и долговечности электронных устройств и дальнейшего расширения областей применения. В [102] были разработаны высокопроизводительные и термостабильные ЭХСК, работающие при высоких температурах, которые изготавливались путем интеграции графеновых аэрогелевых электродов, легированных SnO₂, и композитных

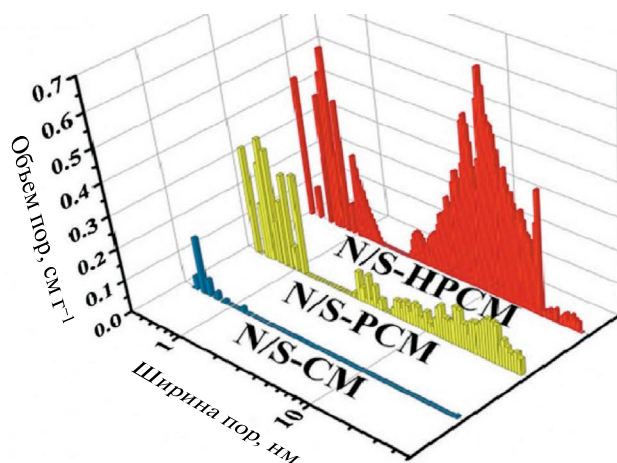


Рис. 3. Распределения пор по радиусам для трех электродов, легированных N/S, со следующими величинами УП: HPCM (927 м²/г), PCM (356 м²/г) и CM (293 м²/г) [100].

электролитов на основе ионной жидкости. Крошечные наночастицы SnO₂ химически связывались с листами графена без дополнительного отжига, что инициирует электрохимический синергетический эффект при высоких температурах. Кроме того, добавление наночастиц пирогенного кремнезема в композитные электролиты не только улучшает ионную проводимость полимерной матрицы, но и повышает термическую стабильность. В результате очень хорошее сочетание пористого графенового аэрогелевого электрода и композитного электролита улучшает межфазную стабильность и позволяет получить высокоэффективный ЭХСК с высокими удельной емкостью 541 Ф/г и плотностью энергии 160 Вт ч/кг при +125 °С. Кроме того, суперконденсаторные устройства демонстрируют чрезвычайно долговременную стабильность без значительной потери емкости после 10 000 циклов даже при высоких температурах. Это исследование предлагает рациональную стратегию для высокопроизводительных, долговечных и высокотемпературных систем накопления энергии, которые обеспечивают подачу электроэнергии в суровых условиях.

Гибкие ЭХСК быстро развивались в последние годы и способствовали развитию носимой электроники. Однако рабочая температура гибких суперконденсаторов обычно находится в узком диапазоне из-за ограничений материалов электродов и электролитов. В [103] сообщается о гибком суперконденсаторе, который

может работать при экстремальных температурах (от –40 до +200 °С) с отличными электрохимическими свойствами и высокой долговечностью. Этот ЭХСК обеспечивал максимальную удельную емкость 330 мФ/см² и 2 Ф/см³ а также плотность энергии 1.7 мВтч/см³. Высокая стабильность этого ЭХСК обеспечивала сохранение 90% емкости после 10⁵ циклов. Более того, деформация при экстремальных температурах не снижала его способность накапливать энергию. Гибкая гибридная пленка ВОГ/УНТ для ЭХСК изготавливалась в [103] методом вакуумной фильтрации. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, в гибридной пленке восстановленный оксид графена сосуществует с углеродными нанотрубками и УНТ чередуются между листами ВОГ. В результате гибридная пленка имеет более высокую механическую прочность и проводимость, чем у одиночной пленки ВОГ. Электрохимические характеристики предлагаемого гибкого суперконденсатора были проверены на электрохимической рабочей станции с гибридной пленкой в качестве электродного материала и 1-бутил-2,3-бис(трифторметилсульфонил)имид диметилимидазолия ([EMMI][TFSI]) в качестве электролита в виде ионной жидкости. Установлено, что форма ЦВА-кривой для гибридной пленки при скорости сканирования 20 мВ/с почти прямоугольная, т.е. это равновесная форма заряжения двойного электрического слоя (ДЭС). Кривая гальваностатического заряда/разряда подтверждает хорошее свойство накопления энергии пленки.

10. Псевдоемкостные электроды

В работе [104] было проведено исследование суперконденсаторов на основе псевдоемкостных электродов с электропроводящими полимерами (ЭПП) в широком диапазоне температур от –18 до +60 °С. Высокоэффективный электродный материал ЭХСК, состоящий из ядра нанокуба TiC и ламеллярной оболочки из конформного кристаллического полипиррола (PPy)/ПВС, был синтезирован путем гетерогенной межфазной кристаллизации, вызванной зародышеобразованием. Полипиррол индуцирует кристаллизацию на отрицательно заряженных поверхностях нанокубов TiC посредством сильных межфазных взаимодействий. В этом органо-неорганическом гибридном нанокompозите длинноцепочечный ПВС обеспечивает увеличенный срок службы благодаря улучшенным механическим свойствам, а нанокуб

TiC не только повышает электронную проводимость, но также определяет морфологию/кристалличность PPy для максимизации зарядно-разрядных характеристик. Кристаллический слой PPy/ПВС на нанокube TiC обладает очень высокой емкостью (>350 Ф/г при 300 мВ/с и $\Delta V = 1.6$ В) и стабильностью при циклировании **в диапазоне температур от -18 до $+60$ °C**. Представленная стратегия гибридного наполнителя и межфазной кристаллизации может быть применена для разработки материалов для суперконденсаторов нового поколения с высокой мощностью проводящего полимера.

В работе [105] было исследовано влияние повышенной рабочей температуры на снижение емкости для двух псевдоемкостных электродов полиморфной модификации MnO_2 , а именно криптомелана и бернессита, в водном электролите K_2SO_4 . Было показано, что эти два полиморфа демонстрируют заметно различное поведение при увеличении и сокращении объема во время циклирования. Повышение температуры циклирования с **$+25$ до $+50$ °C** резко увеличивало скорость изменения характеристик для обоих электродов, но основные механизмы были разными. Для криптомеланового электрода, в котором структура MnO_2 претерпевает незначительные объемные изменения при циклировании, повышение рабочей температуры увеличивает необратимую деформацию структуры, возникающую из-за ян-теллеровского искажения октаэдров MnO_6 . Искажение структуры препятствовало протеканию окислительно-восстановительных реакций, связанных с внедрением катионов K^+ в решетку MnO_2 , и приводило к значительному увеличению сопротивления переносу заряда на границе твердое тело/электролит, что ускоряло снижение емкости. Для бернесситового электрода циклирование приводило к заметному увеличению удельного электрического сопротивления активного слоя. Это увеличение удельного сопротивления связано с большими циклическими изменениями объема в структуре бернессита, которые вызывают нарушение связи связующего с частицами, составляющими электрод. Ускоренное снижение емкости в результате повышения рабочей температуры связано со снижением механической прочности.

В работе [106] иерархические наноллисты псевдоемкостного оксида $\delta\text{-MnO}_2$ в качестве электроактивных материалов были непосредственно нанесены на подложку из вспененного

никеля однократным водным методом с хелатированием. Процесс морфологической эволюции был подробно исследован с помощью сканирующей электронной микроскопии в разные промежутки времени. Электроды на основе $\delta\text{-MnO}_2$ с иерархической пористой структурой, которые синтезировались и функционировали при $+30$, $+40$ и **$+50$ °C**, были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и электрохимической импедансной спектроскопии. Вертикально ориентированные наноллисты $\delta\text{-MnO}_2$, которые были синтезированы при 30 °C, демонстрировали самую высокую емкость 325 Ф/г при плотности тока 1 А/г. Потеря емкости составляла менее 15% после 1000 циклов при скорости сканирования 30 мВ/с. Кроме того, обнаружено, что эквивалентное последовательное сопротивление и сопротивление переноса заряда электрода составляли 0.36 Ом и 1.7 Ом соответственно. Такие очень высокие электрохимические характеристики электрода, изготовленного путем прямого выращивания пористых наноллистов $\delta\text{-MnO}_2$ на пеноникелевой пене, делают его очень многообещающим для применения в высокопроизводительных суперконденсаторах.

Сульфиды переходных металлов и их композиты привлекают внимание в качестве материала для псевдоемкостных электродов в устройствах накопления энергии из-за их превосходных свойств, таких как отличная проводимость, большая площадь поверхности и высокая пористость. В работе [107] сообщается об исследовании при различных температурах электрохимических характеристик бинарного псевдоемкостного композита $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ в симметричном ЭХСК. Для приготовления бинарного композита $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ использовался простой гидротермальный метод. Структурно-морфологический анализ показал, что высококристаллический композит, содержащий MoS_2 , образуется в виде лепестков цветка, тогда как TiO_2 получается в виде наностержней. Среди трех электродов $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ была продемонстрирована максимальная удельная емкость 210 Ф/г при 10 мВ/с с превосходной циклической стабильностью (98%-ное сохранение емкости после 2000 циклов) при температуре окружающей среды. Был сделан вывод, что однофазная мезопористая структура является ключевой причиной улучшенных характеристик по сравнению с другими электродами. Кроме того, наблюдалось улучшение зарядно-разрядных

характеристик на 200% **при +60 °C**, что объясняется низкой энергией активации и более быстрой динамикой ионов при повышенных температурах. Спектроскопический анализ импеданса показал значительное снижение межфазного импеданса, что приводило к очень высокой емкости в сочетании с благоприятной динамикой электрохимического заряда. Сообщается, что самая высокая плотность энергии составляла 21 Втч/кг при плотности мощности 1300 Вт/кг в симметричном ЭХСК. Синергетический эффект бинарной системы наряду с уникальной морфологией поверхности и накоплением заряда с последующим интеркалированием и емкостным механизмом приводит к повышению производительности суперконденсатора с $\text{MoS}_2@15\%\text{TiO}_2$. Таким образом, бинарный композит $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ представляется перспективным кандидатом на роль накопителя энергии, работающего **в широком диапазоне температур (от –25 до +60 °C)**.

В работе [108], используя простой гидротермальный метод, были выращены цветкообразные псевдоемкостные оксиды NiCo_2O_4 , состоящие из игольчатых кристаллитов. Электрохимические свойства электродов NiCo_2O_4 были исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и спектроскопии электрохимического импеданса. Характерные пары окислительно-восстановительных волн наблюдались при ЦВА измерениях. Эти волны относились к окислительно-восстановительным парам Co (II) /Co (III) и Ni (II) /Ni (III) . Очень высокая удельная емкость до 845 Ф/г была получена для электрода NiCo_2O_4 в электролите КОН. Исследовано потенциальное применение разработанного электрода NiCo_2O_4 для гибких ЭХСК в условиях высоких температур. Измерения методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда показали высокую циклическую стабильность и гибкость. Зарядная емкость устройства была улучшена на ~150% **за счет повышения температуры с +20 до +60 °C**. Наблюдавшееся значение удельной емкости NiCo_2O_4 значительно ниже, чем у лучшего суперконденсаторного псевдоемкостного материала RuO_2 . Однако стоимость NiCo_2O_4 незначительна по сравнению с RuO_2 , что делает NiCo_2O_4 перспективным материалом с потенциальной практической полезностью.

В работе [109] были описаны высокоэффективные материалы для псевдоемкостных электродов суперконденсаторов на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Большие величины УП, образованные полыми структурами, подобными наночелнокам, не только обеспечивают более активные центры для фарадеевских реакций, но также облегчают диффузию электролита в электродах. В результате были получены оптимизированные электроды с высокой емкостью 249 Ф/г при плотности тока разряда 0.5 А/г и с хорошей циклической стабильностью. Кроме того, была исследована взаимосвязь между накоплением заряда и рабочей температурой. Удельная емкость не претерпевает существенных изменений **при увеличении рабочей температуры с +20 до +60 °C** (например, 203 и 234 Ф/г при +20 и +60 °C соответственно), что свидетельствует о том, что электроды могут работать стабильно в широком диапазоне температур. Эти результаты показывают, что полые наночелноки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут применяться в качестве многообещающего электродного материала ЭХСК для эффективного накопления энергии при различных температурах.

11. Использование солнечных элементов

Преобразование солнечного света в тепло привлекает значительное внимание из-за его низкой стоимости и высокой эффективности преобразования. Микросуперконденсаторы представляют собой многообещающий класс источников питания для микроэлектронных устройств, но низкотемпературная работа представляет собой огромную проблему для их потенциального применения из-за медленной скорости диффузии. В работе [110] демонстрируется простая стратегия наклеивания графеновой фототермической пленки на заднюю сторону модельного МСК для реализации саморазогрева устройства при низких температурах. При экстремально низкой температуре окружающей среды –50 °C графеновая пленка может увеличить фактическую рабочую температуру МСК до –16.5 °C при облучении солнцем. Самонагрев от солнечной энергии привел к увеличению удельной емкости в 4.5 раза, увеличению скорости процессов в 2.7 раза и увеличению плотности энергии в 2.8 раза без ущерба для циклической стабильности. В этой работе представлено новое применение солнечной энергии и новый подход к улучшению общей производительности МСК при низких температурах.

Солнечно-термическое преобразование является наиболее прямой стратегией использования солнечной энергии, и оксиды переходных

металлов типа шпинели в качестве материалов для фототермического преобразования (ФТП) привлекают большое внимание из-за их благоприятных оптических свойств и долговременной стабильности при сильном солнечном свете в суровых температурных условиях. ЭХСК являются важными электрохимическими накопителями энергии, но слабая подвижность ионов и замерзание электролитов при низких температурах приводят к низкой или даже отсутствующей емкости. В работе [111] сообщается об эффективной стратегии восстановления способности накопления заряда суперконденсаторами сэндвич-типа за счет использования ряда покрытий ФТП шпинели. При солнечном облучении эти покрытия ФТП могут эффективно улавливать солнечный свет и преобразовывать его в тепловую энергию, тем самым повышая фактическую рабочую температуру суперконденсаторных устройств. При низких температурах окружающей среды (-20 и -30 °C) устройства, покрытые пленкой $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, показали наибольший прирост температуры (около 60 °C) из-за лучшего эффекта ФТП. В результате было достигнуто значительное повышение емкости (от близкого к нулю до желаемых значений), что позволило устройствам хорошо работать при низких температурах окружающей среды. Эта работа предлагает высокоэффективный метод улучшения низкотемпературных характеристик ЭХСК и, одновременно, обеспечивает новое применение ФТП-покрытий типа шпинели для повышения эффективности электрохимических накопителей энергии.

Преобразование солнечной энергии в тепловую стало перспективной стратегией увеличения емкости накопителей энергии за счет повышения их рабочей температуры, особенно в условиях низких температур. В отличие от традиционных накопителей энергии, к циклической стабильности электродов солнечных тепловых устройств предъявляются более высокие требования. В [112] была разработана новая светопоглощающая структура электродов ЭХСК, состоящая из трехмерного пористого графена и полипиррола. Однородная композитная структура и соответствующие характеристики теплового расширения композитного электрода обеспечивают изготовленному солнечно-теловому микросуперконденсатору (СТ-МСК) очень высокую емкость и стабильность при циклировании. При одном солнечном облучении температура СТ-МСК повышается до $+60$ °C,

что приводит к увеличению удельной емкости и плотности энергии в 4.8 раза (до 2754 мФ/см² и 646.6 мВт ч/см², соответственно). СТ-МСК продемонстрировали превосходную циклическую стабильность с сохранением емкости на уровне 85.8% после 10 000 циклов, что намного лучше, чем у большинства описанных СТ-МСК. Более того, **при низкой температуре -30 °C** существенно сниженная емкость СТ-МСК значительно повышается при одном солнечном облучении до уровня, близкого к таковому при комнатной температуре. Эта работа предлагает новую стратегию проектирования солнечных тепловых электродов и производных от них высокоэффективных накопителей энергии.

12. Комбинированные приемы создания суперконденсаторов для экстремальных температур

В предыдущих разделах обзора использовались практически однозначные приемы для создания ЭХСК, которые могут работать в условиях экстремальных температур. В данном же разделе рассматриваются суперконденсаторы, в которых используются сразу несколько таких приемов или факторов.

ЭХСК на основе полимеров (ПСК) имеют потенциал для крупномасштабного практического применения из-за их высокой теоретической емкости. Влияние температуры окружающей среды на практическое применение ПСК и лежащий в его основе механизм долгое время игнорировалось. В [113] был создан нанокompозит графен-серебро-полипиррол (ПП) экологически безопасным методом гидротермальной полимеризации для работы **при температурах от -45 до $+80$ °C**. Тройные гибридные нанокompозиты продемонстрировали высокую удельную емкость 611.5 Ф/г и 586 Ф/г при плотности тока 1.0 А/г и замечательную стабильность при циклировании: 93% и 82.4%-ное сохранение емкости соответственно после 3000 циклов. Кроме того, они также достигли превосходной гибкости в широком диапазоне температур как полностью твердотельные суперконденсаторы. Выдающиеся электрохимические характеристики графен-серебро-полипиррольных суперконденсаторов в таком широком диапазоне температур превосходят характеристики аналогичных суперконденсаторов на основе полипиррола, о которых сообщалось ранее. Кроме того, они также достигли превосходной гибкости в широком

диапазоне температур как полностью твердотельные ЭХСК. На рис. 4 приведены ЦВА-кривые, измеренные при 200 мВ/с для нанокompозитного электрода ПП/AgGN при различных температурах.

Таким образом, в данной работе был создан широкотемпературный ЭХСК, в котором используются сразу два приема: применение графенового и псевдоконденсаторного полипиррольного электродов. В следующей работе [114] были использованы те же два приема.

В [115] с помощью метода введения кислорода и интеркаляции полианилина были синтезированы массивы наноллистов с гибридной фазой 1T/2H на восстановленном оксиде графена для высокоэффективных ЭХСК, работающих при экстремальных температурах окружающей среды. Введение кислорода и псевдоемкостного дисульфида MoS_2 с гибридной фазой 1T/2H а также интеркаляция псевдоемкостного полианилина обеспечивают очень высокую емкость. Многослойный массив наноллистов MoS_2 /полианилин с включенным кислородом и восстановленным оксидом графена, создавая достаточную гетерограницу между полианилином и проводящей сетью, эффективен для переноса заряда и стабильности структуры. Полученные иерархические наноллисты MoS_2 /полианилин/ВОГ с введенным кислородом продемонстрировали очень высокую емкость 752.0 Ф/г при 1 А/г в 1М H_2SO_4 в трехэлектродной электрохимической ячейке. После 50 000 циклов при 50 А/г сохраняется 80.4% емкости от начального цикла. Материал показывает отличные эксплуатационные характеристики в чрезвычайно широком диапазоне температур. Симметричная ячейка имела емкости 79.6; 100.1 и 122.0 Ф/г при 2 А/г при 0°C, комнатной температуре и +50 °C и поддерживала 89.9, 86.1 и 73.9 % от начальной емкости соответственно после 30 000 циклов.

Для применения в экстремальных условиях требуются ЭХСК с широким диапазоном рабочих температур, особенно с возможностью работы при низких температурах (ниже –50 °C). В статье [116] представлен высокопроизводительный ЭХСК, состоящий из высоко ориентированного нанопористого графена (A-NPG) с эвтектической смесью ионных жидкостей, тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния (BMPBF_4) в 1-бутил-3-тетрафторборат метилимидазолия (BMPBF_4), который продемонстрировал высокие емкостные характеристики в диапазоне температур от –50 до +80 °C. Результаты

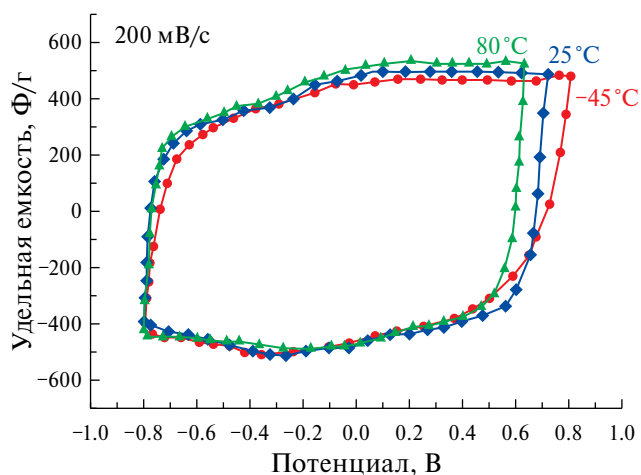


Рис. 4. ЦВА-кривые, измеренные при 200 мВ/с для нанокompозитного электрода ПП/AgGN при различных температурах [113].

экспериментов показали снижение температуры плавления Тпл эвтектической смеси до –74 °C по сравнению с –39 °C для BMPBF_4 . Повышенная ионная проводимость и пониженная Тпл эвтектической смеси в сочетании с электродами A-NPG сверхвысокой плотности позволили суперконденсатору продемонстрировать высокую емкость 125 Ф/см³ при комнатной температуре и 106 Ф/см³ при –50 °C. Напротив, суперконденсатор с чистым BMPBF_4 показал емкость 119 Ф/см³ и 16.5 Ф/см³ при комнатной температуре и при –50°C соответственно.

Таким образом, в данной работе использованы графены и ионные жидкости.

Для практического применения в аэрокосмической области и для робототехники гибкие накопители энергии должны быть устойчивыми к температурам окружающей среды и к различным деформациям. В работе [117] механически стабильный ЭХСК для суровых температур окружающей среды синтезировался путем полимеризации полианилина (ПАНи) на гидрогелевом электролите с двойной сеткой из сшитого ПВС и полиакриламида/акриловой кислоты (ПАМ/АК). Высокоинтегрированная структура наделяет ЭХСК беспрецедентными механическими характеристиками. Устройства могут выдерживать растяжение до 608% и растягиваться до 50% без заметного гистерезиса, демонстрируя усталостную прочность и сопротивление разрушению при тысячах циклических нагрузок. Благодаря универсальной конфигурации за счет бесшовной интеграции электрода

из ПАНи суперконденсатор показал высокую удельную емкость 95.8 мФ/см^2 . Он также может работать как универсальное устройство и сохранять стабильную производительность при сложных деформациях, даже физических повреждениях. Кроме того, устройство обеспечивает отличную адаптируемость к окружающей среде благодаря стабильным электрохимическим характеристикам после работы **при экстремальных температурах от -60 до $+100$ °С**. Такой универсальный ЭХСК годится для потенциального применения в интегрированных гибких электронных системах для питания функциональных устройств в суровых условиях. Таким образом, в данном ЭХСК применяется как гидрогелевый электролит, так и псевдоконденсаторный электрод на основе ПАНи.

В работе [118] на основе экспериментальных данных была разработана математическая модель (**MISO**), позволяющая прогнозировать электрохимические характеристики ЭХСК при их работе при разных токах и температурах. Модель MISO может прогнозировать различные рабочие параметры ЭХСК. Параметры обновления модели MISO выполняются с использованием метода Левенберга–Марквардта, чтобы минимизировать ошибку между прогнозируемыми и экспериментальными характеристиками ЭХСК. Эта методология с использованием MISO может предоставлять полезную информацию о переходном поведении суперконденсаторов с учетом тепловых воздействий. Экспериментальные результаты подтвердили результаты моделирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре рассмотрена литература по электрохимическим суперконденсаторам, работающим при экстремальных температурах от -80 до $+220$ °С, что очень важно для практики. Рассмотрено влияние следующих приемов и факторов на эффективность работы ЭХСК при экстремальных температурах: использование в качестве электролита ионных жидкостей, модифицированного гелевого электролита, комбинированного электролита, водных электролитов с низкой температурой замерзания; применение ацетонитрила в качестве растворителя электролита; использование глины в качестве твердого электролита; применение твердотельных ЭХСК; применение электродов с оптимизированной пористой структурой;

использование графеновых и псевдоемкостных электродов; использование солнечных элементов и комбинированных приемов создания ЭХСК для работы при экстремальных температурах.

Во многих публикациях рассматривается только один прием для создания широкотемпературных ЭХСК, например, использование ИЖ или графеновых электродов. Однако, каждый из этих приемов имеет свои ограничения, например ограничения по использованию соответствующей оптимизированной пористой структуры электродов для ЭХСК с ИЖ или ограничения по подбору наиболее подходящего электролита для ЭХСК с графеновыми электродами. Поэтому наиболее правильным подходом для решения данной проблемы является использование комбинированных приемов создания широкотемпературных ЭХСК, например, использование электролита на основе ИЖ и псевдоемкостных электродов на основе электропроводящих полимеров. При этом можно учитывать не только требуемый диапазон температур ЭХСК, но и другие важные критерии, например, стоимость ЭХСК, его электрохимические характеристики, экологичность и др. Именно использование комбинированных приемов для создания широкотемпературных ЭХСК является наиболее перспективным направлением работ по данной теме.

Несомненно, данный обзор будет представлять большой интерес как для фундаментальной электрохимии, так и для практики.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway, B., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Berlin, Germany. Springer Science & Business Media, 2013, 636 p.
2. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu. M., *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors*. N.J.: Jhon Wiley & Sons Inc. Publisher, 2015, 372 p.

3. Вольфкович, Ю.М. Электрохимические суперконденсаторы (обзор). *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 197. [Volkovich, Yu. M., Electrochemical Supercapacitors (a Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 311.]
4. Nithya, V.D. and Arul, N.S., Review on a-Fe₂O₃ based negative electrode for high performance supercapacitors, *J. Power Sources*, 2016, vol. 327, p. 97.
5. Yue-feng, S., Feng, W., Li-ying, B., and Zhao-hui, Y., RuO₂/activated carbon composites as a positive electrode in an alkaline electrochemical capacitor, *New Carbon Materials*, 2007, vol. 22, p. 53.
6. Zhanga, W.J. and Huang, K.G., A review of recent progress in molybdenum disulfide-based supercapacitors and batteries, *Inorg. Chem. Front*, 2017, vol. 4, p. 1602.
7. Snook, G.A., Kao, P., and Best, A.S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 1.
8. Huang, Z., Li, L., Wang, Y., Zhang, C., and Liu, T., Polyaniline/graphene nanocomposites towards high-performance supercapacitors: A review, *Composites Commun.*, 2018, vol. 8, p. 83.
9. Kim, B.C., Kwon, J.S., Ko, J.M., Park, J.H., Too, C.O., and Wallace, G.G., Preparation and enhanced stability of flexible supercapacitor prepared from Nafion/polyaniline nanofiber, *Synthetic Metals*, 2010, vol. 160, p. 94.
10. Cong, H.P., Ren, X.C., Wang, P., and Yu, S.H., Flexible graphene–polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor, *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, p. 1185.
11. Yang, M., Cheng, B., Song, H., and Chen, X., Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7021.
12. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., Devillers, Ch.H., Bezverkhy, I., and Heintz, O., Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium (II) polyporphine, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 3436.
13. Volkovich, Yu.M., Sergeev, A.G., Zolotova, T.K., Afanasiev, S.D., Efimov, O.N., and Krinichnaya, E.P., Macrokinetics of polyaniline based electrode: effects of porous structure, microkinetics, diffusion, and electrical double layer, *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 44, p. 1543.
14. Algharaibeh, Z. and Pickup, P.G., An asymmetric supercapacitor with anthraquinone and dihydroxybenzene modified carbon fabric electrodes, *Electrochem. Commun.*, 2011, vol. 13, p. 147.
15. Beliaikov, A.I. and Brintsev, A.M., Hybrid supercapacitor NiOOH / KOH/C/. *Proc. 9th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*. Deerfield Beach. Florida, 1999, V. 9.
16. Volkovich, Yu.M. and Shmatko, P.A., Electric Double Layer Capacitor, *Patent US 6, 628, 504*, 2003.
17. Banerjee, A., Ravikumar, M.K., Jalajakshi, A., Kumar, P.S., Gaffoor, S.A., and Shukla, A.K., Substrate integrated Lead-Carbon hybrid ultracapacitor with flooded, absorbent glass mat and silica-gel electrolyte configurations, *J. Chem. Sci.*, 2012, vol. 124, p. 747.
18. Kosova, N.V., Kulova, T.L., Nikolskaya, N.F., Podgornova, O.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., and Volkovich, Yu.M., Effect of porous structure of LiCoPO₄ on its performance in hybrid supercapacitor, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 1981.
19. Singh, M.K. and Hashmi, S.A., Performance of solid-state hybrid supercapacitor with LiFePO₄/AC composite cathode and Li₄Ti₅O₁₂ as anode, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 1.
20. Li, H., Cheng, L., and Xia, Y.A., Hybrid electrochemical supercapacitor based on a 5 V Li-Ion battery cathode and active carbon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, p. A433.
21. Genc, R., Alas, M.O., Harputlu, E., Repp, S., Kremer, N., Castellano, M., Colak, S.G., Ocakoglu, K., and Erdem, E., High-Capacitance Hybrid Supercapacitor Based on Multi-Colored Fluorescent Carbon-Dots, 2017, Scientific reports 7. Article number: 11222, p. 1.
22. Cai, J.J., Kong, L.B., Zhang, J., Luo, Y.C., and Kang, L., A novel polyaniline/mesoporous carbon nano-composite electrode for asymmetric supercapacitor, *Chinese Chem. Lett.*, 2010, vol. 21, p. 1509.
23. Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., Yang, Y., Ge, Z., Zhang, M., Wei, L., Ma, M., Ma, Y., and Chen, Y., Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors, *Carbon*, 2017, vol. 124, p. 64.
24. Efimov, M.N., Sosenkin, V.E., Volkovich, Yu.M., Vasilev, A.A., Muratov, D.G., Baskakov, S.A., Efimov, O.N., and Karpacheva, G.P., Electrochemical performance of polyacrylonitrile-derived activated carbon prepared via IR pyrolysis, *Electrochem. Commun.*, 2018, vol. 96, p. 98.
25. Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., and Luski, S., Thierry Brousse and Doron Aurbach. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review, *J. Mater. Chem., A*, 2017, vol. 5, p. 12653.
26. Volkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhlin, A.A., and Bagotsky, V.S., Supercapacitor carbon electrodes with high capacitance, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, p. 1351.
27. Ariyanto, T., Glaesel, J., Kern, A., Zhang, G., and Etzold, B.J., Improving control of carbide-derived carbon microstructure by immobilization of a transition-metal catalyst within the shell of carbide/carbon core-shell structures, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2019, vol. 10, p. 419.
28. Krüner, B., Odenwald, C., Tolosa, A., Schreiber, A., Aslan, M., Kickelbick, G., and Presser, V., Carbide-derived carbon beads with tunable nanopores from continuously produced polysilsesquioxanes for

- supercapacitor electrodes, *Sustainable Energy Fuels*, 2017, vol. 1, p. 1588.
29. Dhaka, T.P., Chapter 8 - Simple Parallel-Plate Capacitors to High-Energy Density Future Supercapacitors: A Materials Review (Carbide-Derived Carbon-an overview), *Emerging Materials for Energy Conversion and Storage*, 2018, p. 247.
 30. Yang, X., Fei, B., Ma, J., Liu, X., Yang, S., Tian, G., Jiang, Z., Yang, S., Tian, G., and Jiang, Z., Porous nanoplatelets wrapped carbon aerogel by pyrolysis of regenerated bamboo cellulose aerogels as supercapacitor electrodes, *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 180, p. 385.
 31. Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W., and Wei, F., Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review, *Carbon*, 2019, vol. 141, p. 467.
 32. Chee, W.K., Lim, W.K., Zainal, H.N., Huang, Z., Harrison, N.M., and Andou, Y., Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 4153.
 33. Eftekhari, A., Shulga, Y.M., Baskakov, S.A., and Gutsev, G.L., Graphene oxide membranes for electrochemical energy storage and conversion, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 2307.
 34. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Yu.V., Lobach, A.S., Kabachkov, E.N., Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Shulga, N.Yu., Nefedkin, S.I., Kumar, Y., and Michtchenko, A., Preparation of graphene oxide-humic acid composite-based ink for printing thin film electrodes for micro-supercapacitors, *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 730, p. 88.
 35. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Y.V., Lobach, A.S., Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Shulga, N.Y., Parkhomenko, Y.N., Michtchenko, A., and Kumar, Y., Hybrid porous carbon materials derived from composite of humic acid, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2017, vol. 245, p. 24.
 36. Kryazhev, Yu.G., Volfkovich, Yu.M., Mel'nikov, V.P., Rychagov, A.Yu., Trenikhin, M.V., Solodovnichenko, V.S., and Likhonov, V.A., Synthesis and study of electrochemical properties of nanocomposites with graphene-like particles integrated into a high-porosity carbon matrix, *Protection of Metals and Phys. Chem. of Surfaces*, 2017, vol. 53, p. 422.
 37. Ke, Q. and Wang, J., Graphene-based materials for supercapacitor electrodes: A review, *J. Materiomics*, 2016, vol. 2, p. 37.
 38. Lee, H. and Lee, K.S., Interlayer distance controlled graphene, supercapacitor and method of producing the same, *Patent US 10, 214, 422 B2*, 2019.
 39. Mohammadi, A., Arsalani, N., Tabrizi, A.G., Moosavifard, S.E., Naqshbandi, Z., and Ghadimi, L.S., Engineering rGO-CNT wrapped Co₃S₄ nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors, *Chem. Engineering J.*, 2018, vol. 334, p. 66.
 40. Volfkovich, Yu. M., Lobach, A.S., Spitsyna, N.G., Baskakov, S. A., Sosenkin, V.E., Rychagov, A.Yu., Kabachkov, E.N., Sakars, A., Michtchenko, A., and Shulga, Yu.M., Hydrophilic and Hydrophobic Pores in Reduced Graphene Oxide Aerogel, *J. Porous Mater.* 2019, vol. 26, p. 1111.
 41. Langendahl, P.-A., Roby, H., Potter, S., and Cook, M., Smoothing peaks and troughs: Intermediary practices to promote demand side response in smart grids, *Energy Res. Soc. Sci.*, 2019, vol. 58, 101277.
 42. Chapaloglou, S., Nesiadis, A., Iliadis, P., Atsonios, K., Nikolopoulos, N., Grammelis, P., Yiakopoulos, C., Antoniadis, I., and Kakaras, E., Smart energy management algorithm for load smoothing and peak shaving based on load forecasting of an island's power system, *Appl. Energy*, 2019, vol. 238, p. 627.
 43. Reihani, E., Motalleb, M., Ghorbani, R., and Saad Saoud, L., Load peak shaving and power smoothing of a distribution grid with high renewable energy penetration, *Renew. Energy*. 2016, vol. 86, p. 1372.
 44. Shabshab, S.C., Lindahl, P.A., Nowocin, J.K., Donnal, J., Blum, D., Norford, L., and Leeb, S.B., Demand Smoothing in Military Microgrids through Coordinated Direct Load Control, *IEEE Trans. Smart Grid*, 2020, vol. 11, p. 1917.
 45. Yadav, N., Yadav, Ne., and Hashmi, S.A., Ionic liquid incorporated, redox-active blend polymer electrolyte for high energy density quasi-solid-state carbon supercapacitor, *J. Power Sources*, 2020, vol. 451, p. 1.
 46. Eftekhari, A., Supercapacitors utilizing ionic liquids, *Energy Storage Mater.*, 2017, vol. 9, p.47.
 47. Bodin, C., Mourad, E., Zigah, D., Le, S., Vot, S.A., Freunberger, F., Favier, and Fontaine, O., Biredox ionic liquids: new opportunities toward high performances supercapacitors, *Faraday Discussions*, 2017, vol. 22, p.1.
 48. Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., Yang, Z., Ge, M., Zhang, L., Wei, M., Ma, M., Ma, Y., and Chen, Y., Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors, *Carbon*, 2017, vol. 124, p. 64.
 49. Denshchikov, K.K., Izmaylova, M.Y. Zhuk, A.Z., Vygodskii, Y.S., Novikov, V.T., and Gerasimov, A.F., 1-Methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate with activated carbon for electrochemical double layer supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2010, vol.55, p. 7506.
 50. Budkov, Y.A., Kolesnikov, A.L., Goodwin, Z.A., Kiselev, M.G., and Kornyshev, A.A., Theory of electrosorption of water from ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 284, p. 346.
 51. Lin, Z., Barbara, D., Taberna, P.L., Katherine, Van Aken, L., Anasori, B., Gogotsi, Y., and Simon, P., Capacitance of Ti₃C₂T_xM. Xene in ionic liquid electrolyte, *J. Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 575.
 52. Yochelis, A., Transition from non-monotonic to monotonic electrical diffuse layers: impact

- of confinement on ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol.16, p. 2836.
53. Ruiz, V., Huynh, T., Sivakkumar, S.R., and Pandolfo, A.G. Ionic liquid–solvent mixtures as supercapacitor electrolytes for extreme temperature operation, *RSC Adv.*, 2012, vol. 2, p. 5591.
54. Newell, R., Faure-Vincent, J., Iliev, B., and Schubert, T., A new high performance ionic liquid mixture electrolyte for large temperature range supercapacitor applications (-70°C to 80°C) operating at 3.5 V cell voltage, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 267, p. 15.
55. Zaccagnini, P., Serrapede, M., Armandi, M., and Bianco, S., A High-Temperature High-Pressure Supercapacitor based on Ionic Liquids for harsh environment applications, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 447, 142124.
56. Huang, P., Pech, D., Lin, R., McDonough, J.K., On-chip micro-supercapacitors for operation in a wide temperature range, *Electrochem. Commun.*, 2013, vol. 36, p.53.
57. Chodankar, N.R., Patil, S.J., and Hwang, S.K., Supercapacitors operated at extremely low environmental temperatures, *J. Mater. Chem., A*, 2021, vol. 9, 26603.
58. Zaccagnini, P., di Giovanni, D., Gomez, M.G., and Passerini, S., Flexible and high temperature supercapacitor based on laser-induced graphene electrodes and ionic liquid electrolyte, a de-rated voltage analysis, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 357, 136838.
59. Dagousset, L., Pognon, G., Nguyen, G.T., and Vidal, F., Electrochemical characterisations and ageing of ionic liquid/ γ -butyrolactone mixtures as electrolytes for supercapacitor applications over a wide temperature range, *J. Power Sources*, 2017, vol. 359, p. 242.
60. Lee, J.H., Chae, J.S., Jeong, J.H., and Ahn, H.J., An ionic liquid incorporated in a quasi-solid-state electrolyte for high-temperature supercapacitor applications, *Chem. Commun.*, 2019, vol. 55, p.15081.
61. Shen, B., Guo, R., Lang, J., Liu, L., and Liu, L., A high-temperature flexible supercapacitor based on pseudocapacitive behavior of FeOOH in an ionic liquid electrolyte. *J. Mater.Chem., A*, 2016, vol. 4, p. 8316.
62. Lu, N., Na, R., Li, L., Zhang, C., and Chen, Z. Rational design of antifreezing organohydrogel electrolytes for flexible supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, p. 1944.
63. Wang, Z., Cheng, J., Zhou, J., Zhang, J., Huang, H., and Yang, J., All-climate aqueous fiber-shaped supercapacitors with record areal energy density and high safety, *Nano Energy*, 2018, vol. 50, p. 106.
64. Jung, G., Lee, H., Park, H., Kim, J., Kim, J.W., and Kim, D.S. Temperature-tolerant flexible supercapacitor integrated with a strain sensor using an organohydrogel for wearable electronics, *Chem. Engineering J.*, 2022, vol. 450, 138379.
65. Zheng, Q., Li, X., Yang, Q., Li, C., Liu, G., and Wang, Y., High performance solid-state supercapacitors based on highly conductive organogel electrolyte at low temperature, *J. Power Sources*, 2022, vol. 524, 231102.
66. Chen, M., Shi, X., Wang, X., Liu, H., Wang, S., and Meng, C., Low-temperature and high-voltage planar micro-supercapacitors based on anti-freezing hybrid gel electrolyte, *J. Energy Chem.*, 2022, vol. 72, p.195.
67. Yang, L., Zhou, G., Jin, Y., Sun, Y., Liu, Q., and Chen, C., Spatially confined building of environmental-adaptive hydrogel electrolyte for supercapacitors, *J. Power Sources*, 2022, vol. 548, 232015.
68. Peng, K., Zhang, J., Yang, J., Lin, L., and Gan, Q., Green Conductive Hydrogel Electrolyte with Self-Healing Ability and Temperature Adaptability for Flexible Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, vol. 14, p. 39404.
69. Liu, Z., Zhang, J., Liu, J., Long, Y., and Fang, L., Highly compressible and superior low temperature tolerant supercapacitors based on dual chemically crosslinked PVA hydrogel electrolytes, *J. Mater. Chem., A*, 2020, vol. 8, p. 6219.
70. Wang, X., Zhang, Q., Zhao, L., and Hadi, M.K., A renewable hydrogel electrolyte membrane prepared by carboxylated chitosan and polyacrylamide for solid-state supercapacitors with wide working temperature, *J. Power Sources*, 2023, vol. 560, 232704.
71. Wang, J., Gao, C., Hou, P., Liu, Y., Zhao, J., and Huo, P., All-bio-based, adhesive and low-temperature resistant hydrogel electrolytes for flexible supercapacitors, *Chem. Engineering J.*, 2023, vol. 455, 140952.
72. Wu, Y., Wang, S., Sang, M., Shu, Q., Zhang, J., and Xuan, S., A safeguarding and high temperature tolerant organogel electrolyte for flexible solid-state supercapacitors, *J. Power Sources*, 2021, vol. 505, 230083.
73. Ye, W., Wang, H., Ning, J., Zhong, Y., and Hu, Y., New types of hybrid electrolytes for supercapacitors, *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 57, p. 219.
74. Qian, Y., Yu, Y., Wu, M., Fan, Q., and Chai, C., Wide-Temperature Flexible Supercapacitor of Organohydrogel Electrolyte and Its Combined Electrode, *Chem. Europ. J.*, 2023, e202300123.
75. Jiang, Y., Ma, K., Sun, M., Li, Y., and Liu, J., All-Climate Stretchable Dendrite-Free Zn-Ion Hybrid Supercapacitors Enabled by Hydrogel Electrolyte Engineering, *Energy and Environmental Mater.*, 2022, vol. 6, e12357.
76. Lu, C. and Chen, X., All-temperature flexible supercapacitors enabled by antifreezing and thermally stable hydrogel electrolyte, *Nano Lett.*, 2020, vol. 20, p. 1907.
77. Hu, Q., Cui, S., Sun, K., Shi, X., Zhang, M., and Peng, H., An antifreezing and thermally stable hydrogel electrolyte for high-performance all-in-one flexible supercapacitor, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 50, 104231.
78. Xu, J., Jin, R., Ren, X., and Gao, G., A wide temperature-tolerant hydrogel electrolyte mediated by phosphoric acid towards flexible supercapacitors, *Chem. Engineering J.*, 2021, vol. 413, 127446.

79. Li, X., Liu, L., Wang, X., Ok, Y.S., Elliott, J.A., and Chang, S.X., Flexible and self-healing aqueous supercapacitors for low temperature applications: polyampholyte gel electrolytes with biochar electrodes, *Scientific reports*, 2017, vol. 7, 1685.
80. Chi, F., Hu, Y., He, W., Weng, C., Cheng, H., Li, C., and Qu, L., Graphene Ionogel Ultra-Fast Filter Supercapacitor with 4 V Workable Window and 150° C Operable Temperature, *Nano- Micro Small*, 2022, vol. 18, 2200916.
81. Liu, Y., Li, H., Wang, X., Lv, T., Dong, K., and Chen, Z., Flexible supercapacitors with high capacitance retention at temperatures from – 20 to 100° C based on DMSO-doped polymer hydrogel electrolytes, *J. Mater. Chem., A*, 2021, vol. 9, p. 12051.
82. Zhang, X., Chang, Y.U., and Jinhe, Y.U., Recent progress of polymer electrolytes for supercapacitors under extreme environments, *Energy Storage Sci. and Technol.*, 2022, vol. 11, p. 3808.
83. Yang, Y., Wang, K.P., Zang, Q., Shi, Q., and Wang, Y., Anionic organo-hydrogel electrolyte with enhanced ionic conductivity and balanced mechanical properties for flexible supercapacitors, *J. Mater. Chem., A*, 2022, vol. 10, p. 11277.
84. Zhong, M., Tang, Q.F., Zhu, Y.W., and Chen, X.Y., An alternative electrolyte of deep eutectic solvent by choline chloride and ethylene glycol for wide temperature range supercapacitors, *J. Power Sources*, 2020, vol. 452, 227847.
85. Lu, X., Jiménez-Riobóo, R.J., and Leech, D., Aqueous-Eutectic-in-Salt Electrolytes for High-Energy-Density Supercapacitors with an Operational Temperature Window of 100° C, from – 35 to + 65° C, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, p. 29181.
86. Wei, W., Chen, W., Mi, L., Xu, J., and Zhang, J., High-rate performance aqueous-based supercapacitors at – 30° C driven by novel 1D Ni (OH) 2 nanorods and a two-solute electrolyte, *J. Mater. Chem., A*, 2021, vol. 9, p. 23860.
87. Fischer, J., Pohle, B., Dmitrieva, E., and Thümmel, K., Symmetric supercapacitors with cellulose-derived carbons and Na₂SO₄ electrolytes operating in a wide temperature range, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 55, 105725.
88. Sun, Y., Wang, Y., Liu, L., Liu, B., Zhang, Q., and Wu, D., Towards the understanding of acetonitrile suppressing salt precipitation mechanism in a water-in-salt electrolyte for low-temperature supercapacitors, *J. Mater. Chem., A*, 2020, vol. 8, 17998.
89. Iwama, E., Taberna, P.L., Azais, P., and Brégeon, L., Characterization of commercial supercapacitors for low temperature applications, *J. Power Sources*, 2012, vol. 219, p. 235.
90. Borges, R.S., Reddy, A.L., Rodrigues, M.T., and Gullapalli, H., Supercapacitor operating at 200 degrees celsius, *Scientific reports*, 2013, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0>
91. Wang, Z., Chu, X., Xu, Z., Su, H., Yan, C., and Liu, F., Extremely low self-discharge solid-state supercapacitors via the confinement effect of ion transfer, *J. Mater. Chem., A*, 2019, vol. 7, p. 8633.
92. Tu, J., Pan, J., Liu, X., Yan, Y., Shi, Y., and Yu, X., A flexible solid-state supercapacitor with extreme low-temperature tolerance based on an ion conducting ice gel electrolyte, *J. Mater. Chem., A*, 2022, vol. 10, p. 7036.
93. Chaichi, A., Venugopalan, G., and Devireddy, R., A solid-state and flexible supercapacitor that operates across a wide temperature range, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, p. 5693.
94. Liu, L., Liu, C., Wang, M., Li, B., Wang, K., Fan, X., and Li, N., Low self-discharge all-solid-state electrochromic asymmetric supercapacitors at wide temperature toward efficient energy storage, *Chem. Engineering J.*, 2023, vol. 456, 141022.
95. Liu, L., Dou, Q., Sun, Y., Lu, Y., Zhang, Q., and Meng, J., A moisture absorbing gel electrolyte enables aqueous and flexible supercapacitors operating at high temperatures, *J. Mater. Chem., A*, 2019, vol. 7, p. 20398.
96. Hong, J., Liu, J., Xiong, Q., Xu, X., and Meng, X., Temperature-dependent pseudocapacitive behaviors of polyaniline-based all-solid-state fiber supercapacitors, *Electrochem. Commun.*, 2023, vol. 148, 107456.
97. Liu, J., Khanam, Z., Ahmed, S., Wang, and Wang, T., A study of low-temperature solid-state supercapacitors based on Al-ion conducting polymer electrolyte and graphene electrodes, *J. Power Sources*, 2021, vol. 488, 229461.
98. Asbani, B., Douard, C., Brousse, T., and Le Bideau, J., High temperature solid-state supercapacitor designed with ionogel electrolyte, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 21, p. 439.
99. Qiu, Y., Wang, Z., Jin, M., Chen, J., Miao, C., Zhang, S., and Lai, L., Amorphous carbon interweaved mesoporous all-carbon electrode for wide-temperature range supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 424, 140622.
100. Sun, L., Zhou, Y., Li, L., Zhou, H., Liu, X., and Zhang, Q., Facile and green synthesis of 3D honeycomb-like N/S-codoped hierarchically porous carbon materials from bio-protic salt for flexible, temperature-resistant supercapacitors, *Appl. Surface Sci.*, 2019, vol. 467–468, p. 382.
101. Tönurist, K., Thomberg, T., and Jänes, A., Specific performance of supercapacitors at lower temperatures based on different separator materials, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, p. A449.
102. Kim, D.W., Jung, S.M., and Jung, H.Y., Long term thermostable supercapacitor using in-situ SnO₂ doped porous graphene aerogel, *J. Power Sources*, 2020, vol. 448, 227422.
103. Zang, X., Zhang, R., Zhen, Z., Lai, W., Yang, C., and Kang, F., Flexible, temperature-tolerant supercapacitor

- based on hybrid carbon film electrodes, *Nano Energy*, 2017, vol. 40, p. 224.
104. Weng, Y.T., Pan, H.A., Wu, N.L., and Chen, G.Z., Titanium carbide nanocube core induced interfacial growth of crystalline polypyrrole/polyvinyl alcohol lamellar shell for wide-temperature range supercapacitors, *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, p. 1118.
105. Pan, H.A., Ghodbane, O., and Weng, Y.T., Investigating mechanisms underlying elevated-temperature-induced capacity fading of aqueous MnO₂ polymorph supercapacitors: cryptomelane and birnessite, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, p. A5106.
106. Pang, M., Long, G., Jiang, S., Ji, Y., Han, W., Wang, B., and Liu, X., One pot low-temperature growth of hierarchical δ -MnO₂ nanosheets on nickel foam for supercapacitor applications, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 161, p. 297.
107. Iqbal, M., Saykar, N.G., Arya, A., and Banerjee, I., High-performance supercapacitor based on MoS₂@TiO₂ composite for wide range temperature application, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 883, 160705.
108. Gupta, R.K., Candler, J., Palchoudhury, S., and Ramasamy, K., Flexible and High Performance Supercapacitors Based on NiCo₂O₄ for Wide Temperature Range Applications, *Scientific reports*, 2015, vol. 5, 15265.
109. Sun, Y., Ma, P., Liu, L., Chen, J., Zhang, X., and Lang, J., Solar-thermal driven self-heating of micro-supercapacitors at low temperatures, *Solar RRL*, 2018, vol. 2, 1800223.
110. Ma, P., Sun, Y., Zhang, X., Chen, J., Yang, B., and Zhang, Q., Spinel-type solar-thermal conversion coatings on supercapacitors: An effective strategy for capacitance recovery at low temperatures, *Energy Storage Materials*, 2019, vol. 23, p. 159.
111. Yu, X., Li, N., Zhang, S., Liu, C., Chen, L., and Xi, M., Enhancing the energy storage capacity of graphene supercapacitors via solar heating, *J. Mater. Chem., A*, 2022, vol. 10, p. 3382.
112. Wu, X., Meng, L., Wang, Q., Zhang, W., and Wang, Y., Outstanding performance supercapacitor based on the ternary graphene-silver-polypyrrole hybrid nanocomposite from -45 to 80°C, *Mater. Chem. and Phys.*, 2018, vol. 206, p. 259.
113. Chao, J., Yang, L., Liu, J., Hu, R., and Zhu, M., Oxygen-Incorporated and Polyaniline-Intercalated 1T/2H Hybrid MoS₂ Nanosheets Arrayed on Reduced Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitors, *J. Phys. Chem. C*, 2018, vol. 122, 15, p. 8128.
114. Zhou, Y., Ghaffari, M., Lin, M., Xu, H., Xie, H., and Koo, C.M., High performance supercapacitor under extremely low environmental temperature, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 71699.
115. Huang, J., Han, S., Zhu, J., Wu, Q., and Chen, H., Mechanically Stable All Flexible Supercapacitors with Fracture and Fatigue Resistance under Harsh Temperatures, *Advanced Functional Mater.*, 2022, vol. 32, 2205708.
116. Kumaravel, V., Bartlett, J., and Pillai, S.C., Solid electrolytes for high-temperature stable batteries and supercapacitors, *Advanced Energy Mater.*, 2021, vol. 11, 2002869.
117. Kim, D.W., Jung, S.M., and Jung, H.Y., A super-thermostable, flexible supercapacitor for ultra-light and high performance devices, *J. Mater. Chem., A*, 2020, vol. 8, p. 532.
118. Marie-Francoise, J.N., Gualous, H., and Berthon, A., Supercapacitor thermal-and electrical-behaviour modelling using ANN, *IEE Proceedings-Electric Power Appl.*, 2006, vol. 153, p. 255.

УДК 544.653.3

МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА В ИМПУЛЬСНЫХ РЕЖИМАХ ПОТЕНЦИАЛА

© 2024 г. В. С. Никитин^{a, *}, Т. Н. Останина^{a, **}, В. М. Рудой^a

^a УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Химико-технологический институт,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru

**e-mail: ostni@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2023 г.

После доработки 25.07.2023 г.

Принята к публикации 25.07.2023 г.

С помощью феноменологической модели рассчитаны структурные характеристики рыхлых осадков цинка, полученных в импульсных режимах потенциала. Повышение скважности приводит к усилению анодного растворения в период пауз и получению более плотных осадков, вследствие формирования дендритов с меньшим количеством вершин, но большего диаметра по сравнению с осадками, полученными в потенциостатическом режиме. Установлена линейная зависимость диаметра вершин дендритов, образующих рыхлый осадок цинка, от скважности. Показано, что существует критическое время, соответствующее достижению нулевой скорости роста осадка, когда металл, осажденный за время импульса, будет полностью растворяться во время паузы.

Ключевые слова: цинк, электролиз, импульсный режим, модель роста, структура осадков

DOI: 10.31857/S0424857024020028, **EDN:** RFPWWT

MODEL DESCRIBING OF THE PROCESS OF ELECTRODEPOSITION OF LOOSE ZINC DEPOSITS IN PULSED POTENTIAL MODES

© 2024 V. S. Nikitin^{a, *}, T. N. Ostanina^{a, **}, V. M. Rudoy^a

^a Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Institute of Chemical Engineering, Yekaterinburg, Russia

*e-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru

**e-mail: ostni@mail.ru

The structural characteristics of loose zinc deposits obtained in pulsed potential modes were calculated using a phenomenological model. Increasing the duty cycle leads to increased anodic dissolution during pauses and obtaining denser deposits, due to the formation of dendrites with fewer vertices, but with a larger diameter compared to deposits obtained in the potentiostatic mode. The linear dependence of the diameter of the tips of dendrites forming a loose zinc deposit on the duty cycle was found. It is shown that there is a critical time corresponding to the achievement of zero deposit growth rate when the metal deposited during the pulse will completely dissolve during the pause.

Keywords: zinc, electrolysis, pulsed mode, growth model, deposit structure

ВВЕДЕНИЕ

Порошки цинка применяются в химической энергетике при производстве химических источников тока (ХИТ) [1–3], лакокрасочной промышленности в цинкнаполненных покрытиях [4, 5],

гидрометаллургии для очистки растворов от примесей методом цементации [6] и в солнечных термохимических циклах разложения воды для получения возобновляемого водорода [7–12]. В зависимости от назначения порошков они

должны содержать частицы различного размера и формы. Для достижения высоких разрядных характеристик серебряно-цинковых биполярных батарей необходимы высокопористые цинковые электроды, которые изготавливают из порошков с высокой удельной поверхностью [13]. Такие электроды позволяют снизить перенапряжение электродов ХИТ, сохраняя их производительность [14].

Для производства порошков цинка используют различные методы. Преимуществами электролитического способа получения рыхлых осадков цинка являются разветвленная дендритная форма частиц и возможность регулирования их размера путем изменения параметров электролиза.

В промышленности металлические порошки получают электролизом при задании постоянного тока, превышающего предельный ток. При этом форма и размер дендритных частиц зависят от величины задаваемого тока и времени роста осадка [15]. Однако в ходе гальваностатического электролиза меняются скорости процессов восстановления металла и водорода из-за развития поверхности осадка и, как следствие, снижаются диффузионные ограничения по доставке разряжающихся ионов. Вследствие этого образуются осадки с неоднородными свойствами.

Процесс электроосаждения при постоянном потенциале позволяет поддерживать постоянными скорости парциальных процессов и их соотношения, в результате чего получают равномерные по структуре и морфологии осадки [16, 17]. Для получения однородных по структурным свойствам рыхлых осадков в течение продолжительного электролиза можно использовать импульсные потенциостатические режимы, представляющие собой чередование импульсов потенциала и пауз. Импульсные режимы электролиза [18–26] открывают широкие возможности для получения осадков, различных по морфологии и свойствам: от компактных до рыхлых и высокопористых, состоящих из мельчайших дендритных частиц.

В потенциостатическом режиме процесс осаждения металла характеризуется постоянной скоростью, зависящей от величины потенциала [16]. В соответствующих импульсных режимах наблюдаются анодные токи в период пауз, что приводит к изменению морфологии частиц осадка [25, 26], по сравнению

с потенциостатическим режимом. С наличием анодных токов в импульсных режимах связана трудность в адекватной модельной оценке структурных свойств рыхлых осадков (плотности, радиуса и числа вершин дендритов). Поэтому важную роль приобретает модельное описание процесса электроосаждения, позволяющее прогнозировать свойства рыхлых осадков в зависимости от условий электролиза в импульсных режимах задания потенциала.

Для описания процессов электроосаждения и свойств рыхлых осадков металлов используют различные модели. Деспич, Диггль и Бокрис [27] исследовали механизм образования и роста дендритов цинка в цинкатных растворах в потенциостатических условиях и получили уравнение, описывающее зависимость длины дендритов цинка от времени при постоянном перенапряжении. Авторами были введены такие показатели, характеризующие образование дендритов, как критический ток, соответствующий предельному току линейной диффузии, и критическое перенапряжение.

Попов с сотрудниками [17, 28] дополнили понятие о критическом перенапряжении, введя понятие индукционного времени образования дендритов, в течение которого происходит осаждение компактного металла со скоростью, равной предельной плотности тока.

В работах Мурашовой и коллег [29–31] предлагалась модель развития рыхлого осадка, позволяющая определять скорость его роста в зависимости от условий гальваностатического электролиза. Для описания динамики роста дендритного осадка на цилиндрическом электроде, сопровождающегося побочным процессом восстановления водорода, было учтено изменение выхода осадка по току [32].

Вышеперечисленные модели предполагали использование сложного математического аппарата и большого количества экспериментально определяемых параметров процессов восстановления металла и водорода. В отличие от них феноменологическая модель [33] позволяет описать изменение структурных свойств рыхлых осадков меди и цинка, используя эмпирические зависимости скорости роста осадка и выхода металла по току от времени. Использование этой модели позволило рассчитать время образования корки на поверхности рыхлых осадков меди и цинка при их электроосаждении в гальваностатическом режиме [33] и режиме импульсного тока

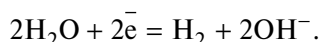
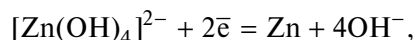
[34], а также оценить число вершин дендритов на фронте роста, их диаметр и среднее расстояние между их центрами. Возможность использования данной модели для оценки изменения структурных свойств рыхлых осадков, полученных в импульсных режимах задания потенциала, ранее не оценивали.

Целью данной работы является адаптация феноменологической модели описания процесса формирования рыхлых осадков цинка для прогнозирования изменения структурных свойств осадков по толщине в стационарных и импульсных режимах потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рыхлые осадки цинка получали в потенциостатических условиях и при импульсном задании потенциала из цинкатного раствора, содержащего 0.3 М ZnO и 4 М NaOH.

В потенциостатическом режиме задавали постоянный потенциал, равный -0.38 В относительно неполяризованного цинкового электрода в исследуемом растворе [25]. При этом потенциале сила тока в момент включения была примерно в 6 раз выше стационарного предельного диффузионного тока на электроде с гладкой поверхностью. Известно [1], что при таком токе цинк восстанавливается из водных щелочных растворов в условиях высоких диффузионных ограничений совместно с водородом:



Наличие высоких диффузионных ограничений разряда комплексных ионов цинка обеспечивает кристаллизацию металла в форме рыхлого дендритного осадка.

Импульсный потенциостатический режим представлял собой чередование импульсов потенциала и пауз. Во время импульсов потенциал был равен -0.38 В относительно цинкового электрода сравнения. Ранее было показано [25], что в широкой области концентраций цинката натрия цинковый электрод может служить электродом сравнения.

Длительность импульса (τ_{imp}) и паузы (τ_p) изменяли от 10 до 30 с интервалом 10 с (табл. 1). Для характеристики импульсных режимов ис-

Таблица 1. Условия электроосаждения рыхлых осадков цинка

Режим поляризации	$\tau_{\text{imp}}, \text{с}$	C	$\tau_p = \tau_{\text{imp}}(C - 1), \text{с}$
Импульсный	10	4.0	30
	20	2.5	30
	30	2.0	30
	30	1.7	20
	30	1.3	10
Потенциостатический	—	1.0	0

пользовали величину скважности (C): $C = (\tau_{\text{imp}} + \tau_p) / \tau_{\text{imp}} = 1 + \tau_p / \tau_{\text{imp}}$. Если $\tau_p \rightarrow 0$, то $C \rightarrow 1$, что соответствует стационарному режиму, поэтому в целях удобства представления результатов было принято считать $C = 1$ для потенциостатического режима (табл. 1).

Получение рыхлых осадков цинка проводили в электрохимической ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами, подключенной по трехэлектродной схеме, при температуре 25°C . Поляризацию рабочего электрода и электрохимические измерения проводили с помощью электрохимической станции Solartron 1280C (Solartron Analytical, Англия). Рабочий электрод штырькового типа диаметром $d_0 = 0.2$ см и высотой $H = 1$ см был изготовлен из цинковой проволоки. Площадь исходной рабочей поверхности гладко цинкового электрода составляла 0.66 см^2 . Воспроизводимость состояния электрода перед каждым опытом обеспечивали путем тщательной механической зачистки поверхности, обезжириванием в растворе Na_2CO_3 , травлением в разбавленном растворе азотной кислоты, промывкой в дистиллированной воде и сушкой на воздухе. Вспомогательный электрод из пластины цинка располагали вокруг рабочего электрода, оставляя окно для видеофиксации процесса. Потенциал измеряли относительно цинкового электрода сравнения, обратимого относительно ионов $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ в исследуемом растворе.

Процесс электроосаждения рыхлых осадков цинка непрерывно фиксировали с помощью видеокамеры Sony DSR-200SE. Одновременно осуществляли сбор выделяющегося водорода в бюретку, расположенную над рабочим электродом [25, 33].

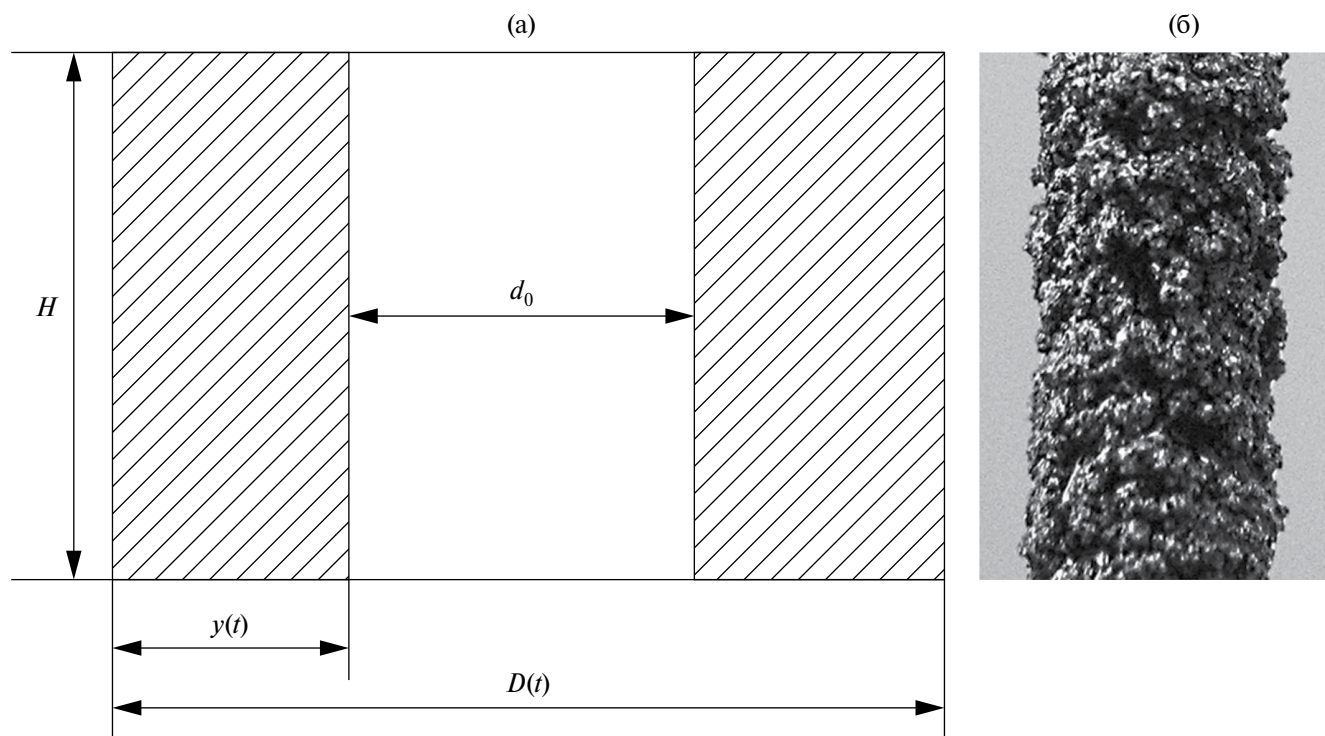


Рис. 1. Схема (а) и фото (б) цилиндрического электрода высотой H со слоем рыхлого осадка толщиной $y(t)$; d_0 – начальный диаметр электрода; $D(t)$ – диаметр электрода с осадком в момент времени t .

Диаметр электрода с осадком ($D = d_0 + 2y$) измеряли по видеозаписи процесса его роста с помощью компьютерных программ KMPlayer и JRuler. Замеры проводили в трех местах по высоте электрода, затем находили среднее значение толщины осадка ($y(t)$) как половину прироста диаметра электрода с осадком (рис. 1, уравнение (1)):

$$y(t) = \frac{D(t) - d_0}{2}. \quad (1)$$

По объему выделившегося газа определяли выход водорода по току (Ce_{H_2}), а затем рассчитывали выход цинка по току (Ce_{Zn}):

$$\text{Ce}_{\text{Zn}}(t) = 1 - \text{Ce}_{\text{H}_2}(t) = 1 - \frac{2 \cdot F \cdot V_{\text{H}_2, \text{stp}}}{\vartheta_g \cdot Q}, \quad (2)$$

где F – постоянная Фарадея, $F = 96500$ Кл моль $^{-1}$; $V_{\text{H}_2, \text{stp}}$ – объем выделившегося водорода, приведенный к нормальным условиям ($T_0 = 273$ К, $P_0 = 760$ мм рт. ст.) с учетом давления насыщенного водяного пара и высоты столба жидкости, л;

$\vartheta_g = 22.4$ л·моль $^{-1}$ – мольный объем газа; Q – количество электричества, Кл.

Количество электричества определяли, интегрируя экспериментальную зависимость силы тока от времени. В импульсных режимах учитывали изменение катодного тока в течение каждого импульса.

По объему выделившегося газа $\Delta V_{\text{H}_2, \text{stp}}$ за интервал времени Δt определяли дифференциальный выход водорода по току $\text{Ce}_{\text{H}_2}^d$ и цинка Ce_{Zn}^d . Дифференциальный выход по току соответствует выходу по току в конкретный промежуток времени:

$$\text{Ce}_{\text{Zn}}^d(t) = 1 - \text{Ce}_{\text{H}_2}^d(t) = 1 - \frac{2 \cdot F \cdot \Delta V_{\text{H}_2, \text{stp}}}{\vartheta_g \cdot \Delta Q}. \quad (3)$$

По окончании электролиза электрод с осадком извлекали из рабочего раствора и тщательно промывали дистиллированной водой, затем осадок счищали с электрода и сушили при комнатной температуре. Исследования морфологии отдельных частиц рыхлых осадков цинка были проведены на сканирующем микроскопе Mira 3 LMU (Teskan, Чехия).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В условиях высоких диффузионных ограничений осаждение металла протекает на вершинах дендритов [35] при плотности тока, равной предельной плотности тока сферической диффузии. При этом в связи с малым радиусом вершины предельный ток является стационарным в соответствии с теорией микроэлектрода [36]:

$$i_{\text{tips}} = \frac{z \cdot F \cdot D_i \cdot C_0}{r_{\text{tips}}}, \quad (4)$$

где z — число электронов; D_i — коэффициент диффузии разряжающихся ионов, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; C_0 — концентрация разряжающихся ионов, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$; r_{tips} — средний радиус вершин дендритов, м.

В соответствии с законом Фарадея скорость роста осадка определяется плотностью тока на вершинах [16]:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V_{\text{Zn}}}{z \cdot F} \cdot i_{\text{tips}}, \quad (5)$$

где V_{Zn} — мольный объем цинка, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, i_{tips} — плотность тока на вершинах дендритов, $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$.

Совместное решение уравнений (4) и (5) позволяет найти средний радиус вершин дендритов, если известен вид зависимости изменения толщины осадка во времени:

$$r_{\text{tips}} = \frac{D_i \cdot C_0 \cdot V_{\text{Zn}}}{dy/dt}. \quad (6)$$

Скорость осаждения цинка в любой момент времени зависит от величины тока и от дифференциального выхода цинка по току:

$$\frac{dm_{\text{Zn}}}{dt} = \frac{A_{\text{Zn}}}{z \cdot F} \cdot I(t) \cdot \text{Ce}_{\text{Zn}}^{\text{d}}(t). \quad (7)$$

С учетом количества вершин на фронте роста осадка (N) и средней площади вершины дендрита (S_{tips}) можно записать:

$$\frac{dm_{\text{Zn}}}{dt} = \rho_{\text{Zn}} \cdot N \cdot S_{\text{tips}} \cdot \frac{dy}{dt}, \quad (8)$$

где ρ_{Zn} — плотность металлического цинка, равная $\rho_{\text{Zn}} = 7.14 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [37].

Совместное решение уравнений (7) и (8) позволяет определить, как меняется во времени число растущих вершин:

$$N(t) = \frac{A_{\text{Zn}} \cdot I(t) \cdot \text{Ce}_{\text{Zn}}^{\text{d}}(t)}{z \cdot F \cdot \rho_{\text{Zn}} \cdot 2\pi \cdot r_{\text{tips}}^2 \cdot dy/dt}. \quad (9)$$

При осаждении на цилиндрический катод начального диаметра d_0 и высотой H плотность расположения вершин дендритов, т. е. их количество на единице фронта роста рыхлого осадка, равно:

$$N_{\text{sp}}(t) = \frac{N(t)}{\pi H [d_0 + 2y(t)]}. \quad (10)$$

Среднее расстояние между центрами вершин дендритов (g) в любой момент времени зависит от плотности точек роста на внешней поверхности осадка (N_{sp}):

$$g(t) = [N_{\text{sp}}(t)]^{-1/2}. \quad (11)$$

Таким образом, для моделирования процесса электроосаждения рыхлого осадка цинка в режимах задания постоянного и импульсного потенциала необходимо знать зависимости $y(t)$, $\text{Ce}_{\text{Zn}}^{\text{d}}(t)$ и $I(t)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение силы тока, толщины осадков и дифференциального выхода цинка по току во времени

Во всех режимах задания потенциала величина тока изменялась во времени.

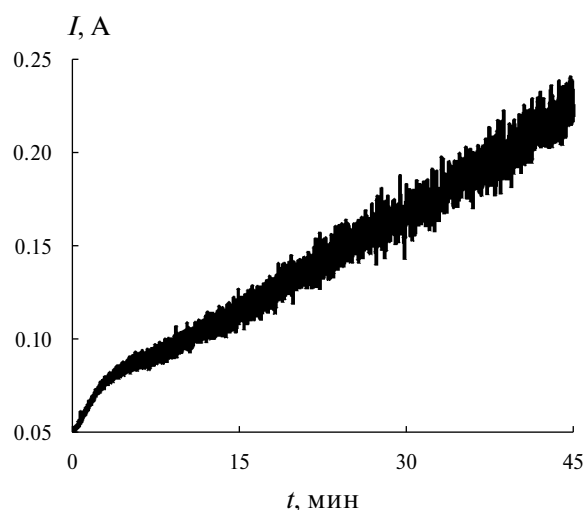


Рис. 2. Изменение силы тока во времени при осаждении цинка в потенциостатическом режиме ($E = -0.38 \text{ В}$).

В потенциостатических условиях плотность тока, характеризующая скорость электродных процессов, постоянна. При интенсивном развитии поверхности рыхлого осадка это приводит к росту величины тока (рис. 2).

Пузырьки газообразного водорода, выделяющегося параллельно с осаждением цинка, блокируют часть поверхности электрода, а их отрыв приводит к увеличению поверхности. С этим связаны колебания тока на амперограмме (рис. 2).

В импульсных режимах форма профиля тока в импульсе и следующей за ним паузе сохраняется на протяжении всего времени электролиза (рис. 3). В начале импульса происходит резкий скачок тока и его спад, обусловленный уменьшением концентрации разряжающихся ионов цинка у поверхности электрода до нуля, затем следует площадка тока (рис. 3, врезка). Вследствие развития поверхности ток в импульсе увеличивался в течение электролиза.

В период паузы цепь не разрывается, а на электрод подается потенциал электрода сравнения. При этом потенциал электрода с осадком становится более отрицательным по отношению к потенциалу электрода сравнения. Обусловлено это двумя причинами. Во-первых, меньшей концентрацией разряжающихся ионов в приэлектродном слое по сравнению с объемом раствора. Во-вторых, тем, что потенциал вершин дендритов малого радиуса кривизны отрицательнее потенциала плоской поверхности электрода сравнения [16, 35]. Вследствие этого в период пауз на электроде протекает анодный процесс растворения вершин дендритных частиц цинка, расположенных на фронте роста осадка. В процессе электролиза анодный ток растёт.

Как в стационарном, так и импульсных режимах задания потенциала осадки цинка в исследованных условиях растут с постоянной скоростью (рис. 4), поэтому для аппроксимации экспериментальных зависимостей $y(t)$ было использовано линейное уравнение вида [25, 26]:

$$y(t) = k_0 \cdot t, \quad (12)$$

где $k_0 = dy/dt$ — эмпирический коэффициент, соответствующий скорости роста осадка, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Поскольку скорость роста рыхлых осадков цинка остается постоянной в процессе осаждения (рис. 4), то, в соответствии с уравнением (6), диаметр вершин дендритных частиц, а следовательно, и их ветвей не меняется как в ходе

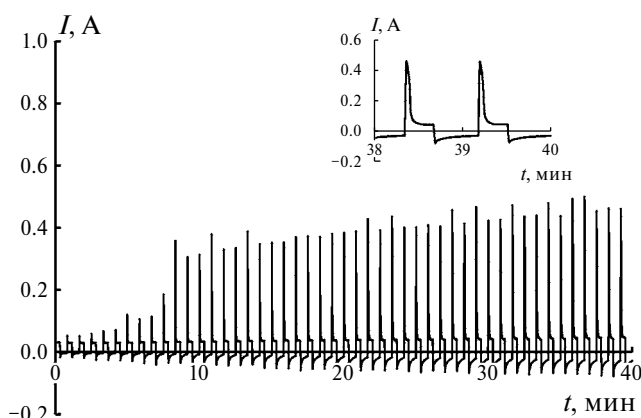


Рис. 3. Изменение тока в процессе осаждения цинка в импульсном режиме задания потенциала ($C = 2.5$, $\tau_{\text{imp}}/\tau_p = 20 \text{ с} / 30 \text{ с}$). На врезке увеличенное изображение 47-го и 48-го циклов электролиза.

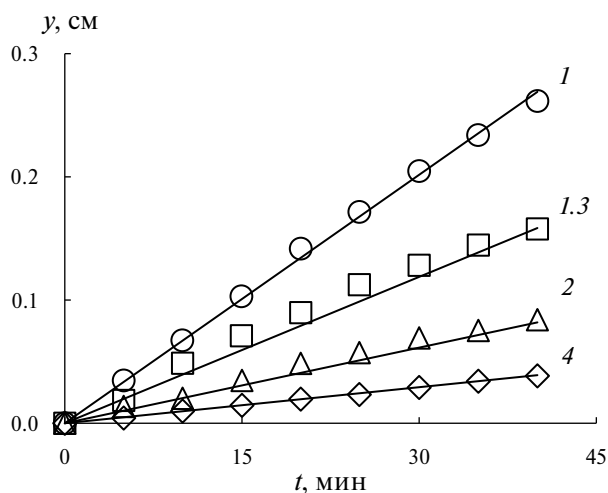


Рис. 4. Изменение толщины рыхлых осадков цинка во времени электролиза. Цифрами на графиках указаны значения скажности. Маркеры — экспериментальные данные; линия — аппроксимация по уравнению (12).

потенциостатического, так и соответствующих импульсных режимов электролиза.

Чем выше скажность C , тем меньше скорость роста k_0 осадка за счет повышения анодного количества электричества в период пауз по сравнению с катодным восстановлением металла во время импульсов. Вследствие анодного растворения и диффузии в период пауз концентрация ионов цинка в порах осадка увеличивается, что приводит к снижению диффузионных ограничений и уменьшению скорости удлинения дендритов в импульсном режиме, по сравнению

Таблица 2. Коэффициенты уравнений, аппроксимирующих зависимости толщины и дифференциального выхода по току от времени

Скважность, C	k_0 , $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	a	b , с^{-1}	c
4.0	$1.63 \cdot 10^{-7}$	12.44	0.01	14.52
2.5	$2.65 \cdot 10^{-7}$	9.11	0.02	10.47
2.0	$3.42 \cdot 10^{-7}$	8.81	0.02	10.29
1.7	$5.67 \cdot 10^{-7}$	8.66	0.02	10.28
1.3	$6.60 \cdot 10^{-7}$	9.28	0.01	10.23
1.0	$1.12 \cdot 10^{-6}$	9.66	0.003	11.05

с электролизом при постоянном потенциале (рис. 4). Для дальнейших модельных расчетов были использованы значения k_0 , найденные путем линейной аппроксимации экспериментальных зависимостей y от общего времени электролиза (табл. 2).

Динамика изменения дифференциального выхода по току во времени в стационарном и импульсных режимах задания потенциала характеризуется постепенным увеличением до некоего предельного значения (рис. 5). При задании постоянного потенциала сила тока была значительно выше, чем площадки катодных токов в импульсах (рис. 2, 3). Это является причиной более интенсивного выделения водорода и, как следствие, низкого выхода цинка по току в стационарном режиме. Повышение скважности

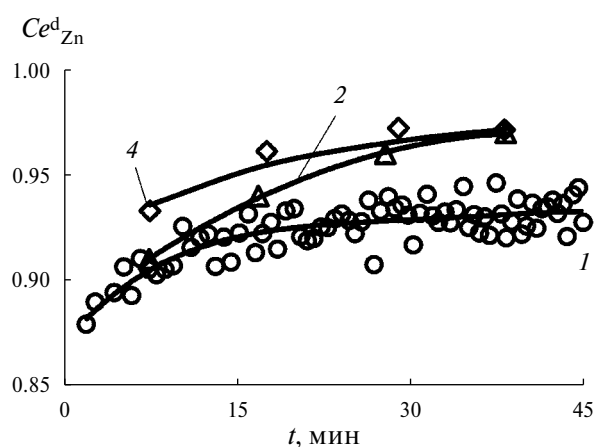


Рис. 5. Изменение дифференциального выхода цинка по току во времени электролиза. Цифрами на графике указаны значения скважности. Маркеры – экспериментальные данные; линия – аппроксимация по уравнению (13).

С способствует росту выхода цинка по току из-за увеличения концентрации цинкатных ионов у поверхности электрода за счет растворения металла и диффузии ионов в период пауз.

Ранее было показано [38], что экспериментальные зависимости дифференциального выхода по току от времени осаждения рыхлых осадков цинка в гальваностатическом режиме электролиза могут быть описаны с помощью эмпирического уравнения:

$$Ce_{Zn}^d(t) = \frac{a + b \cdot t}{c + b \cdot t}, \quad (13)$$

где a , b , c – эмпирические коэффициенты.

Зависимости выхода по току для потенциостатических импульсных режимов от времени электролиза аппроксимировали по уравнению (13). Значения коэффициентов a , b , c (табл. 2) определяли методом минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных значений Ce_{Zn}^d от рассчитанных по уравнению (13). С повышением скважности уменьшаются коэффициенты a , c . Отклонения экспериментальных данных от аппроксимирующих зависимостей связаны главным образом с тем, что пузырьки водорода могут задерживаться на поверхности и в глубине рыхлого осадка.

Для модельных расчетов по уравнениям (7) и (9) необходимо знать зависимость силы тока от времени. Однако из-за изменения тока во время импульсов, наличия анодных токов в период пауз, а также изменения выхода по току практически возможным является определение количества электричества, затраченного на осаждение цинка. В связи с этим уравнения модели (7) и (9) можно записать в следующем виде:

$$\frac{dm_{Zn}}{dt} = \frac{A_{Zn}}{z \cdot F} \cdot \frac{dQ_{Zn}(t)}{dt}; \quad (14)$$

$$N(t) = \frac{A_{Zn} \cdot dQ_{Zn} / dt}{z \cdot F \cdot \rho_{Zn} \cdot 2\pi \cdot r_{tips}^2 \cdot dy / dt}. \quad (15)$$

Количество электричества определяли методом численного интегрирования экспериментальных зависимостей $I(t)$ [26] с учетом дифференциального выхода по току.

В режиме задания постоянного потенциала количество электричества на осаждение цинка рассчитывали по уравнению:

$$Q_{Zn}(t) = \int_0^{t^*} I(t) \cdot dt \approx \sum_{i=1}^s \frac{I(t_i) \cdot Ce_{Zn}^d(t_i) + I(t_{i-1}) \cdot Ce_{Zn}^d(t_{i-1})}{2} \cdot \Delta t. \quad (16)$$

Здесь $I(t_i)$, $I(t_{i-1})$ – токи в моменты времени t_i и t_{i-1} , А; $Ce_{Zn}^d(t_i)$, $Ce_{Zn}^d(t_{i-1})$ – значения дифференциального выхода цинка по току в моменты времени t_i и t_{i-1} ; $\Delta t = t_i - t_{i-1}$ – интервал времени при интегрировании, с; $i = 1...s$ – количество шагов по времени, на которые разбивали зависимость $I(t)$ при численном интегрировании, $s = t^* / \Delta t$.

В импульсных режимах потенциала при расчете эффективного количества электричества, затраченного на формирование осадка, учитывали осаждение цинка в период импульсов и его растворение во время пауз:

$$Q_{Zn,a}(t) = \int_0^{t^* - k\tau_{imp}} I_a(t) dt \approx \sum_j^k \sum_i^m \frac{I_a(t_i) + I_a(t_{i-1})}{2} \cdot \Delta t. \quad (19)$$

Здесь $I_c(t_i)$, $I_c(t_{i-1})$ – катодные токи в моменты времени t_i и t_{i-1} , А; $I_a(t_i)$, $I_a(t_{i-1})$ – анодные токи в моменты времени t_i и t_{i-1} , А; $j = 1...k$ – номер цикла; $k = \frac{t^*}{\tau_{imp} + \tau_p}$ – количество циклов импульс-пауза за время t^* ; $i = 1...m$ – количество шагов по времени, на которые разбивали зависимости $I_c(t)$ и $I_a(t)$ в течение каждого импульса (или паузы). Катодные токи в расчетах брали с положительным знаком, а анодные – с отрицательным.

Расчетные зависимости количества электричества от времени электролиза показаны на рис. 6 и 7. Количество электричества увеличивается во времени во всех исследованных режимах. С повышением скважности количество электричества на осаждение цинка уменьшается за счет увеличения анодного тока растворения цинка в период пауз.

Зависимости $Q_{Zn}(t)$ удалось описать полиномом второго порядка:

$$Q_{Zn}(t) = Z t^2 + Yt, \quad (20)$$

где Z , Y – эмпирические коэффициенты, которые определяли методом минимизации суммы квадратов отклонений рассчитанных значений $Q_{Zn}(t)$ от экспериментальных, $[Z] = [A \cdot c^{-1}]$, $[Y] = [A]$. Значения эмпирических

$$Q_{Zn}(t) = Q_{Zn,c}(t) + Q_{Zn,a}(t), \quad (17)$$

$$Q_{Zn,c}(t) = \int_0^{t^* - k\tau_p} I_c(t) \cdot dt \approx \sum_j^k \sum_i^m \frac{I_c(t_i) \cdot Ce_{Zn}^d(t_i) + I_c(t_{i-1}) \cdot Ce_{Zn}^d(t_{i-1})}{2} \cdot \Delta t. \quad (18)$$

Во время пауз растворение цинка было единственным процессом, т. е. выход металла по току равен 1, поэтому анодное количество электричества рассчитывали по уравнению:

коэффициентов уравнения (20) для исследованных режимов представлены в табл. 3. Коэффициенты детерминации R^2 близки к 1 (табл. 3), что свидетельствует о хорошей аппроксимации.

Анализ результатов численного моделирования с помощью феноменологической модели

Полученные эмпирические зависимости толщины осадка (уравнение (12)), выхода цинка

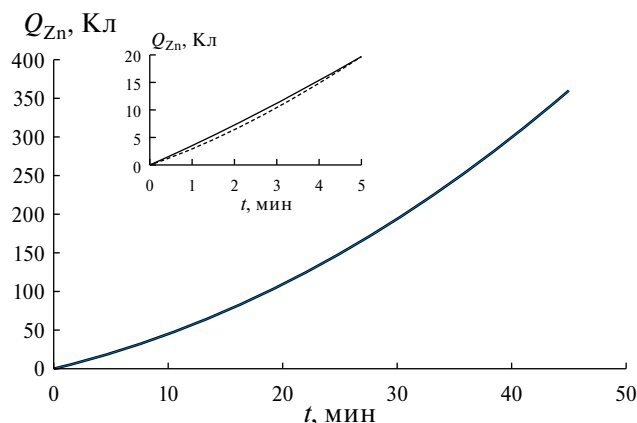


Рис. 6. Суммарное количество электричества в потенциостатическом режиме ($C = 1$). На врезке увеличенное изображение первых минут электролиза. Пунктирная линия – кривая, полученная численным интегрированием зависимости $I(t)$ (уравнение (16)); сплошная линия – аппроксимация с помощью полинома (20).

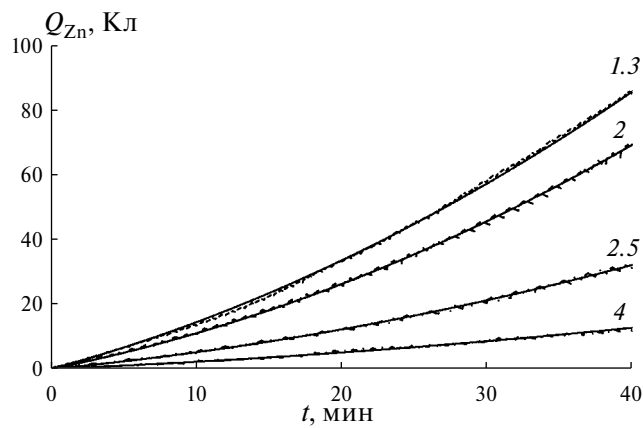


Рис. 7. Эффективное количество электричества в импульсных режимах задания потенциала. Цифрами на графике указаны значения скважности. Пунктирная линия — кривая, полученная численным интегрированием зависимости $I(t)$ (уравнение (17)); сплошная линия — аппроксимация с помощью полинома (20).

Таблица 3. Параметры для аппроксимации зависимостей количества электричества от времени в режимах задания потенциала с помощью полинома (20)

Скважность, C	$Z, A \cdot c^{-1}$	Y, A	R^2
4.0	$5.37 \cdot 10^{-5}$	0.0031	0.9952
2.5	$1.60 \cdot 10^{-4}$	0.0070	0.9983
2.0	$3.49 \cdot 10^{-4}$	0.0149	0.9996
1.7	$3.30 \cdot 10^{-4}$	0.0132	0.9997
1.3	$3.85 \cdot 10^{-4}$	0.0202	0.9997
1.0	$5.08 \cdot 10^{-2}$	0.0569	0.9999

по току (уравнение (13)), эффективного количества электричества, затраченного на формирование цинка (уравнение (20)), от времени электролиза были использованы для расчета с помощью феноменологической модели структурных свойств рыхлых осадков цинка (диаметра вершин дендритов, их количества и плотности осадков) в стационарных и импульсных режимах задания потенциала.

По уравнениям (15) и (10) рассчитывали число вершин (N) и их плотность на единице поверхности фронта роста осадка (N_{sp}) за общее время электролиза. Для прогнозирования хода кривых $N(t)$ и $N_{sp}(t)$ расчет был проведен за интервал времени, превышающий время экспериментов по электроосаждению осадков.

На всех расчетных кривых наблюдается линейное увеличение числа образующихся дендритов во времени (рис. 8, пунктирные линии). В потенциостатическом режиме (рис. 8а, сплошная линия) в первые моменты плотность расположения вершин максимальна, а затем незначительно уменьшается по мере интенсивного развития поверхности осадка. В начальный период импульсного электролиза катодное количество электричества растет с каждым следующим импульсом и преобладает над анодным в период пауз [26], что приводит к увеличению N_{sp} со временем. Со временем катодное и анодное количество электричества становятся близки по абсолютной величине, и, как следствие, интенсивности процессов катодного осаждения и анодного растворения цинка становятся сопоставимыми

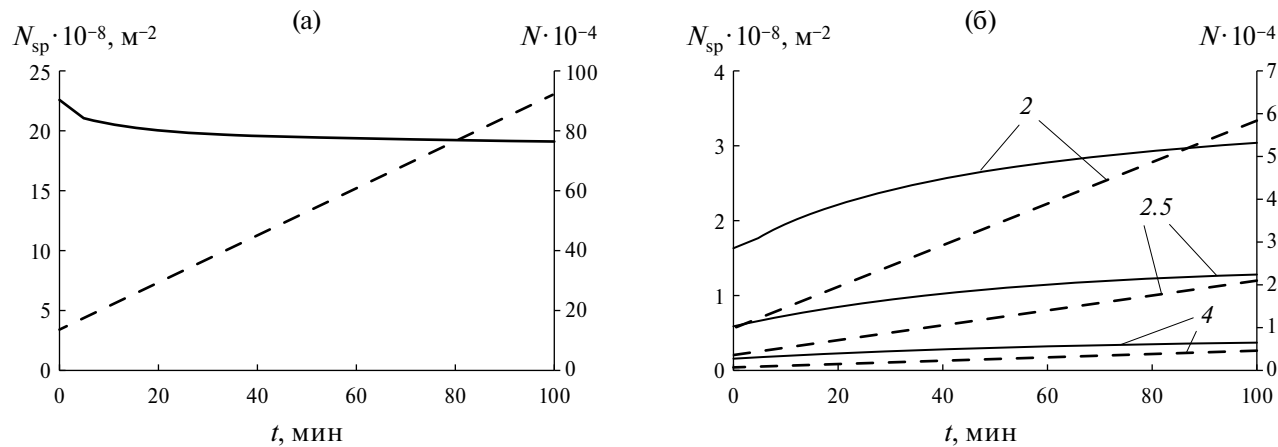


Рис. 8. Изменение количества и плотности расположения вершин дендритов на фронте роста осадка в стационарном (а) и импульсных режимах задания потенциала (б). Цифрами на графиках обозначены значения скважности. Сплошные линии — кривые N_{sp} ; пунктирные линии — кривые N .

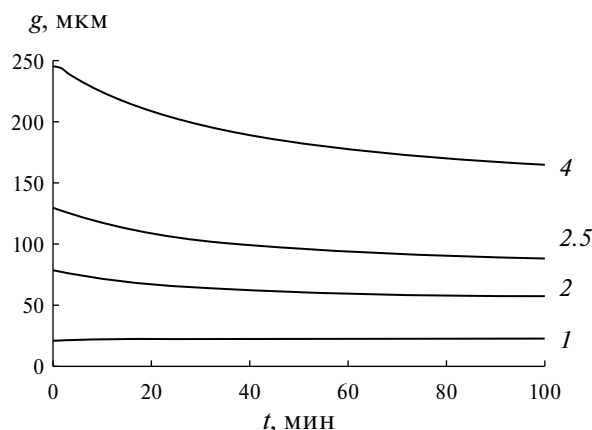


Рис. 9. Изменение среднего расстояния между вершинами дендритов цинка во времени в разных режимах задания потенциала. Цифрами на графике обозначены значения скважности.

Таблица 4. Расчетные диаметры вершин дендритов цинка

Скважность, C	1	1.3	1.7	2	2.5	4
$2r_{\text{tips}}, \text{ мкм}$	3.5	5.9	6.8	11.3	14.6	23.7

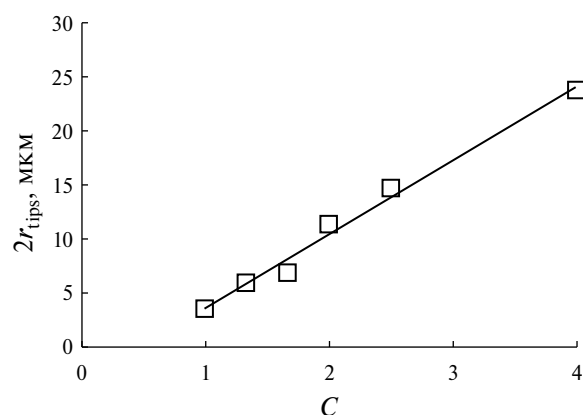


Рис. 10. Зависимость диаметра вершин дендритов от скважности.

[26]. Это обуславливает выход N_{sp} на предельное значение (рис. 8б, сплошные линии).

С повышением скважности уменьшается количество вершин дендритов (рис. 8б, пунктирные линии) и плотность их расположения на поверхности рыхлого осадка N_{sp} (рис. 8б, сплошные линии). Вследствие этого возрастает среднее

расстояние g между вершинами, рассчитанное по уравнению (11). При $C = 1$ (рис. 9) g мало меняется во времени. В импульсных режимах ($C > 1$) расстояние между вершинами в процессе роста осадка плавно уменьшается от некоторого максимального значения до постоянного. Это может быть связано с тем, что становятся сопоставимы количества электричества в импульсе (период катодного осаждения) и в паузе (период анодного растворения).

Диаметры вершин дендритов цинка в несколько раз меньше среднего расстояния между ними (табл. 4, рис. 9), поэтому на фронте роста не происходит срастания отдельных ветвей и образования сплошной корки металла, в отличие от гальваностатического режима [33].

Анализ результатов расчетов показал, что диаметр вершин линейно зависит от скважности импульсных потенциостатических режимов (рис. 10). Повышение скважности приводит к укрупнению вершин дендритов в связи с усилением анодного растворения в период пауз. В условиях потенциостатического режима ($C = 1$) диаметр вершин дендритов минимален (3.5 мкм) для заданного потенциала.

Во время первого импульса скорость роста в стационарном и импульсных режимах задания потенциала одинаковы, однако уже в первую паузу начинается растворение цинка, которое усиливается по мере увеличения количества циклов. Следствием этого является снижение скорости роста осадка и формирование дендритов с более крупными вершинами в импульсных режимах. Когда время паузы велико, скорость роста осадка мала и формируется мало дендритов на единице площади фронта роста, а их центры расположены далеко друг от друга, но диаметр вершин при этом самый большой.

Значение плотности осадка на момент времени t_i можно рассчитать по экспериментальным данным как отношение приращений массы и габаритного объема осадка за интервал времени $\Delta t = t_i - t_{i-1}$:

$$\rho_{\text{dep}}^d(t_i) = \frac{\Delta m_{\text{dep}}(t)}{\Delta V_{\text{dep}}(t)}. \quad (21)$$

Габаритный объем рыхлого осадка (V_{dep}) определяли как разницу объемов электрода с осадком и электрода-основы:

$$V_{\text{dep}}(t) = \left[\frac{\pi(d_0 + 2y(t))^2}{4} - \frac{\pi d_0^2}{4} \right] = \pi H [d_0 + y(t)] y(t). \quad (22)$$

Для расчетов плотности рыхлого осадка по экспериментальным данным необходимо знать изменение его объема за определенные промежутки времени. С этой целью запишем изменение объема в соответствии с уравнением (22) в дискретном виде:

$$\Delta V_{\text{dep}} = \pi H (y_i - y_{i-1})(d_0 + y_i + y_{i-1}), \quad (23)$$

где y_i и y_{i-1} — экспериментальные значения толщины осадков в моменты времени t_i и t_{i-1} ; $i = 1...n$ — порядковый номер измерения.

Массу осадка цинка рассчитывали по закону Фарадея:

$$m_{\text{dep}} = \frac{A_{\text{Zn}}}{z \cdot F} \cdot Q_{\text{Zn}}(t). \quad (24)$$

Изменение массы запишем в следующем виде:

$$\Delta m_{\text{dep}} = \frac{A_{\text{Zn}}}{z \cdot F} \cdot (Q_{\text{Zn}}(t_i) - Q_{\text{Zn}}(t_{i-1})). \quad (25)$$

С учетом уравнений (23) и (25) получаем:

$$\rho_{\text{dep}}^d(t_i) = \frac{A_{\text{Zn}} \cdot (Q_{\text{Zn}}(t_i) - Q_{\text{Zn}}(t_{i-1}))}{z \cdot F \cdot \pi \cdot H \cdot (y_i - y_{i-1})(d_0 + y_i + y_{i-1})}. \quad (26)$$

Величина ρ_{dep}^d представляет собой плотность слоя рыхлого осадка и при малых Δt соответствует дифференциальной плотности. ρ_{dep}^d позволяет оценить, как меняется плотность по толщине рыхлого слоя. Для расчета ρ_{dep}^d использовали экспериментальные зависимости толщины осадка и количества электричества от времени электролиза.

Плотность рыхлых осадков цинка также рассчитывали с помощью феноменологической модели. Если предположить, что за небольшой интервал времени количество вершин на поверхности существенно не изменяется, то в соответствии с уравнением (8) можно рассчитать изменение массы осадка, зная площадь вершин на поверхности:

$$\Delta m_{\text{dep}} = \rho_{\text{Zn}} \cdot N \cdot S_{\text{tips}} \cdot \Delta y. \quad (27)$$

Площадь одной вершины S_{tips} рассчитывали как площадь полусферы радиуса r_{tips} : $S_{\text{tips}} = 2\pi r_{\text{tips}}^2$, а изменение толщины осадка Δy с учетом уравнения (12) равно $\Delta y = k_0 \Delta t$.

Окончательно выражение для изменения массы осадка примет вид:

$$\Delta m_{\text{dep}} = \rho_{\text{Zn}} \cdot N \cdot 2\pi r_{\text{tips}}^2 \cdot k_0 \Delta t. \quad (28)$$

Изменение объема осадка за интервал времени Δt рассчитывали по уравнению (23) с учетом эмпирической зависимости толщины осадка от времени (уравнение (12)):

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{dep}} &= \pi H (k_0 t_i - k_0 t_{i-1})(d_0 + k_0 t_i + k_0 t_{i-1}) = \\ &= \pi H k_0 \Delta t [d_0 + k_0 (t_i + t_{i-1})]. \end{aligned} \quad (29)$$

Таким образом, дифференциальная плотность осадка, оцениваемая по модели, равна:

$$\rho_{\text{dep}}^d(t_i) = \frac{\Delta m_{\text{dep}}}{\Delta V_{\text{dep}}} = \frac{2\rho_{\text{Zn}} N r_{\text{tips}}^2}{H [d_0 + k_0 (t_i + t_{i-1})]}. \quad (30)$$

r_{tips} и N в уравнении (30) рассчитывали по уравнениям модели (6) и (15).

На рис. 11 видно, что наблюдается хорошее соответствие значений дифференциальной плотности, рассчитанных по экспериментальным данным (уравнение (26)) и по модели (уравнение (30)).

В импульсных режимах задания потенциала наблюдается небольшое увеличение плотности по толщине рыхлых осадков (рис. 11), в то время как в потенциостатическом режиме она остается примерно постоянной (~ 0.26 г·см⁻³). С повышением скважности плотность осадков увеличивается, но при этом остается существенно меньше плотности компактного цинка (7.1 г·см⁻³).

Для оценки влияния параметров импульсных режимов на изменение структурных свойств осадков использовали соотношение катодного и анодного количества электричества в j -м цикле ($j = 1...k$) [26]:

$$\theta_j = \frac{Q_{\text{Zn}, \text{c}, j}}{|Q_{\text{Zn}, \text{a}, j}|}, \quad (31)$$

где $Q_{\text{Zn}, \text{c}, j}$, $Q_{\text{Zn}, \text{a}, j}$ — катодное и анодное количества электричества, рассчитанные численным интегрированием опытных зависимостей $I_{\text{c}}(t)$ и $I_{\text{a}}(t)$ в j -м цикле, Кл.

Расчеты показали, что в логарифмических координатах зависимость θ от времени линейна (рис. 12). Величина θ уменьшается в процессе электролиза, что подтверждает увеличение

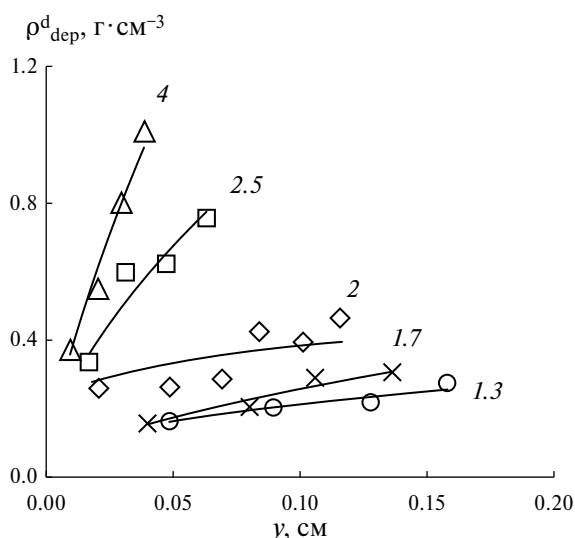


Рис. 11. Изменение плотности рыхлого осадка цинка по его толщине. Цифрами на графике обозначены значения скважности. Маркеры – экспериментальные значения, полученные по уравнению (26) с использованием опытных значений y , Ce_{Zn}^d и Q_{Zn} ; линии – аппроксимация по уравнению (30).

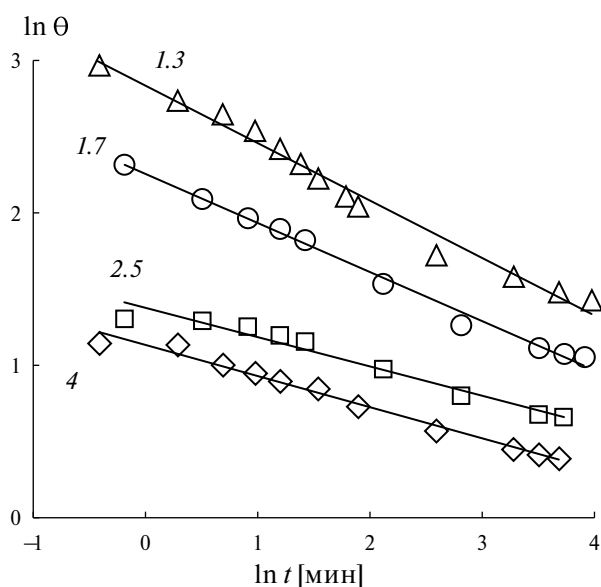


Рис. 12. Изменение соотношения между катодным и анодным количествами электричества во времени электролиза. Цифрами на графиках обозначены значения скважности.

Таблица 5. Значения критической толщины рыхлых осадков в импульсных режимах потенциала

Скважность, C	1.3	1.7	2	2.5	4
y_{cr} , см	7.32	3.79	2.73	2.11	0.21

анодного количества электричества в период пауз. Повышение скважности приводит к общему снижению θ и, как следствие, к образованию более плотных осадков в импульсных режимах (рис. 11) при одинаковой толщине рыхлого слоя.

При $\theta > 1$ ($\ln \theta > 0$) на электроде при задании потенциалов, более отрицательных, чем потенциалы площадки предельного тока, образуется рыхлый осадок. Значения $\theta = 1$ в j -м цикле означает, что количества металла, выделившегося на электроде во время импульса и растворившегося за время паузы, равны. Этим условиям должна соответствовать некоторая предельная, или критическая, толщина рыхлого осадка y_{cr} . Эту величину можно количественно оценить, определив момент времени, при котором $\ln \theta = 0$ на рис. 12, и зная параметры эмпирического уравнения (12) для толщины осадка (табл. 2). Так, при $C = 4$ критическая толщина может быть достигнута через 215 мин (3.6 ч): $y_{cr} = 1.63 \cdot 10^{-7} \cdot 215 \cdot 60 \cdot 100 = 0.21$ см. Этой толщине осадка соответствует значение теоретической плотности (уравнение (31)), приблизительно равное 4.8 г см^{-3} , что меньше плотности компактного цинка (7.1 г см^{-3}). Полученные таким образом значения y_{cr} приведены в табл. 5.

Значения y_{cr} в табл. 5 намного превышают экспериментально измеренные толщины осадков. Повышение скважности приводит к снижению y_{cr} , поскольку уменьшается θ , т. е. усиливается анодное растворение в период пауз в каждом новом цикле. Реально получить рыхлые осадки цинка критической толщины даже для $C = 4$ невозможно, так как под действием собственного веса дендритные частицы начнут осыпаться и условия электроосаждения изменятся.

Модельные расчеты диаметра вершин и плотности осадков, полученных в разных режимах задания потенциала, соотносятся с наблюдаемым изменением морфологии частиц. При задании постоянного потенциала формируются дендриты из наноразмерных пластинок, имеющие ажурную форму (рис. 13а). В режиме импульсного задания потенциала за счет анодных токов в период пауз в первую очередь растворяются последние образовавшиеся кристаллиты, а ветвление, реализующееся за счет образования и роста зародышей, становится невозможным. Концентрация в объеме осадка в период пауз повышается, и, как следствие, дендриты растут в основном за счет утолщения уже образовавшихся ветвей путем кристаллизации по винтовой дислокации.

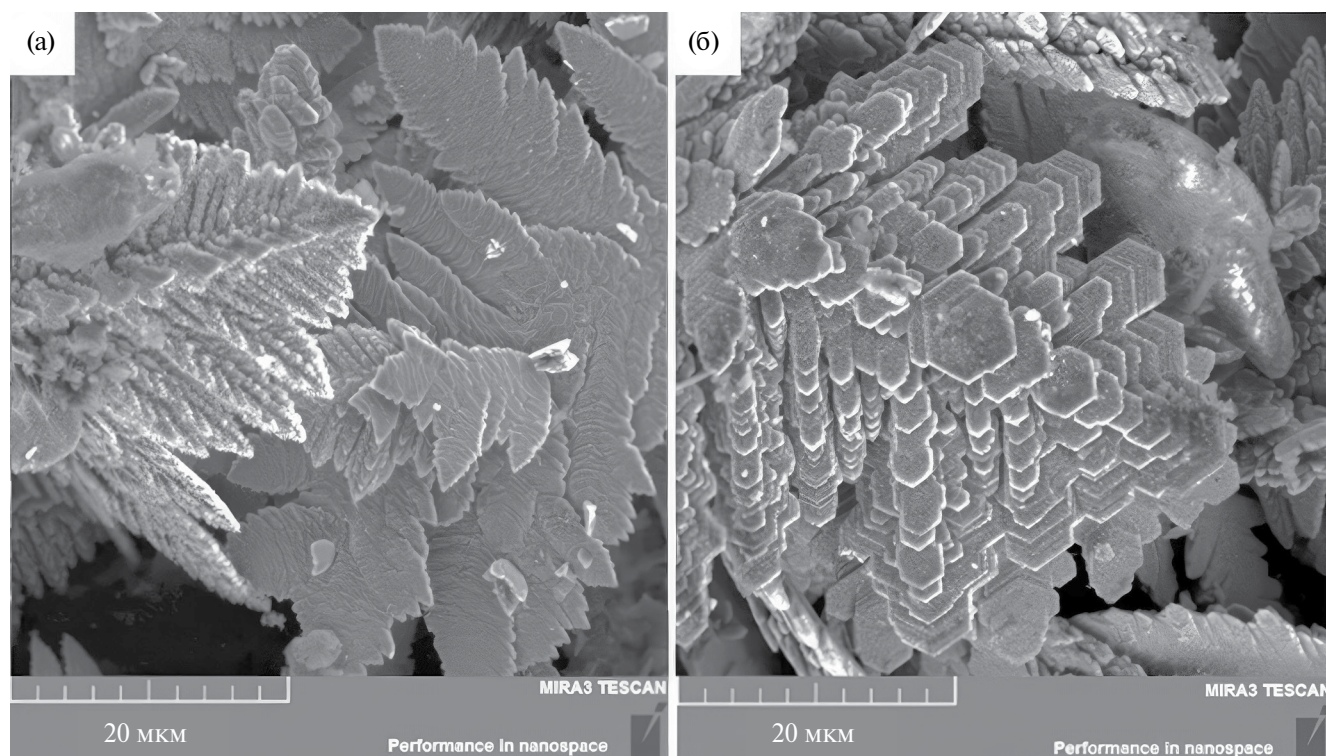


Рис. 13. Микрофотографии рыхлых осадков цинка, полученных в потенциостатическом (а) и импульсном режиме (30 с / 30 с, $C = 2$) (б). Время осаждения 10 мин.

В результате формируются массивные папоротниковидные дендриты с четкой кристаллографической огранкой (рис. 13б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены эмпирические уравнения для расчета изменения толщины рыхлого осадка, выхода по току и эффективного количества электричества, затраченного на осаждение цинка, в режимах импульсного задания потенциала.

2. С помощью феноменологической модели рассчитано изменение по толщине осадка диаметра вершин дендритов и плотности их размещения, а также плотности рыхлых осадков цинка в стационарном и импульсных режимах задания потенциала. Рассчитанные и экспериментальные зависимости изменения плотности по толщине осадка хорошо согласуются между собой.

3. Установлена линейная зависимость диаметра вершин дендритов, образующих рыхлый осадок цинка, от скважности при импульсных потенциостатических условиях электролиза.

4. Повышение скважности приводит к усилению анодного растворения в период пауз и получению более плотных осадков, образованных

дендритами с вершинами большего диаметра и с меньшим их количеством.

5. Показано, что при электроосаждении в импульсных режимах задания потенциала в области предельных диффузионных плотностей тока существует критическое время, соответствующее достижению нулевой скорости роста осадка, когда металл, осажденный за время импульса, будет полностью растворяться во время паузы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят С.Л. Демакова, доцента Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, за анализ микроструктуры рыхлых осадков цинка.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharifi, B., Mojtahedi, M., Goodarzi, M., and Vahdati, K.J., Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder, *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 99, p. 72.
2. Коровин, Н.В., Скундин, А.М. *Химические источники тока: Справочник*, М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с. [Korovin, N.V. and Skundin, A.M., *Chemical sources of current: Handbook* (in Russian), Moscow: Publ. House of MEI, 2003. 740 p.]
3. Кромптон, Т.Р. *Первичные источники тока* (пер. с англ.), М.: Мир, 1986. 328 с. [Crompton, T.R., *Small Batteries: Primary Cells*, London, Basingstoke: The Macmillan Press Ltd., 1982. 241 p.]
4. Толстошеева, С.И., Степин, С.Н., Давыдова, М.С., Вахин, А.В. Влияние наноразмерного цинкового порошка на защитные свойства протекторных покрытий. *Вестник КТУ*. 2012. Т. 15. С. 98. [Tolstosheeva, S.I., Stepin, S.N., Davydova, M.S., and Vakhin, A.V., The effect of nanoscale zinc powder on the protective properties of tread coatings, *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta* (in Russian), 2012, vol. 15, p. 98.]
5. Таныгина, Е.Д., Пономарева, М.В., Прусаков, А.В., Урядников, А.А. Модифицированные порошком цинка и графита антикоррозионные составы на основе продуктов рафинирования низкоэрукового рапсового масла. *Вестник ТГУ*. 2009. Т. 14. С. 100. [Tanygina, E.D., Ponomareva, M.V., Prusakov, A.V., and Uryadnikov, A.A., Anticorrosive compositions modified with zinc and graphite powder based on refining products of low-grade rapeseed oil, *Vestnik Tomskogo Gosudarstvenno Universiteta* (in Russian), 2009, vol. 14, p. 100.]
6. Алкацев, М.И. *Процессы цементации в цветной металлургии*. М.: Металлургия, 1981. 116 с. [Alkatsev, M.I., *Cementation processes in non-ferrous metallurgy* (in Russian), Moscow: Metallurgy, 1981. 116 p.]
7. Steinfeld, A., Solar thermochemical production of hydrogen – a review, *Sol. Energy*, 2005, vol. 78, p. 603.
8. Villasmil, W., Meier, A., and Steinfeld, A., Dynamic modeling of a solar reactor for zinc oxide thermal dissociation and experimental validation using IR thermography, *J. Sol. Energy Eng.*, 2014, vol. 6, p. 010901.
9. Weidenkaff, A., Steinfeld, A., Wokaun, A., Auer, P., Eichler, B., and Reller, A., Direct solar thermal dissociation of zinc oxide: condensation and crystallisation of zinc in the presence of oxygen, *Sol. Energy*, 1999, vol. 65, p. 59.
10. Vishnevetsky, I. and Epstein, M., Production of hydrogen from solar zinc in steam atmosphere, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, p. 2791.
11. Bhosale, R.R., Solar hydrogen production via ZnO/Zn based thermochemical water splitting cycle: Effect of partial reduction of ZnO, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 46, p. 4739.
12. Tamaura, Y., Kojima, M., Sano, T., Ueda, Y., Hasegawa, N., and Tsuji, M., Thermodynamic evaluation of water splitting by a cation-excessive (Ni, Mn) ferrite, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 1998, vol. 23, p. 1185.
13. Ullah, S., Badshah, A., Ahmed, F., Raza, R., Altaf, A.A., and Hussain, R., Electrodeposited zinc electrodes for high current Zn/AgO Bipolar Batteries, *Intern. J. Electrochem. Sci.*, 11, p. 3801.
14. Neikov, O.D., Nabojchenko, S.S., Murashova, I.B., Gopienko, V.G., Frishberg, I.V., and Lotsko D.V., *Handbook of Non-ferrous Metal Powders: Technologies and applications*, London, N-Y, Amsterdam: Elsevier, 2009. 634 p.
15. Помосов, А.В., Мурашова, И.Б. Исследование влияния режимов электролиза на дисперсность и насыпной вес никелевого порошка. *Порошковая металлургия*. 1966. № 6. С. 1. [Pomosov, A.V. and Murashova, I.B., Investigation of the effect of electrolysis modes on the dispersion and bulk weight of nickel powder, *Poroshkovaya Metallurgiya* (in Russian), 1966, no. 6, p. 1.]
16. Diggle, J.W., Despić, A.R., and Bockris, J.O'M., The mechanism of the dendritic electrocrystallization of zinc, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, p. 1503.
17. Popov, K.I., Djikić, L.M., Pavlović, M.J., and Maksimović, M.D., The critical overpotential for copper dendrite formation, *J. Appl. Electrochem.*, 1979, vol. 9, p. 527.
18. Nikolić, N.D., Branković, G., Maksimović, V.M., Pavlović, M.G., and Popov, K.I., Influence of potential pulse conditions on the formation of honeycomb-like copper electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 635, p. 111.
19. Popov, K.I., Nikolić, N.D., Živković, P.M., Branković, G., and Popov, K.I., The effect of the electrode surface roughness at low level of coarseness on the polarization characteristics of electrochemical processes, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 1919.
20. Nikolić, N.D., Branković, G., and Popov, K.I., Optimization of electrolytic process of formation of open and porous copper electrodes by the pulsating current (PC) regime, *Mater. Chem. and Phys.*, 11, vol. 5, p. 587.
21. Nikolić, N.D., Branković, G., and Pavlović, M.G., Correlate between morphology of powder particles obtained by the different regimes of electrolysis and the quantity of evolved hydrogen, *Powder Technol.*, 2012, vol. 221, p. 271.
22. Nikolić, N.D. and Branković, G., Effect of parameters of square-wave pulsating current on copper electrodeposition in the hydrogen co-deposition range, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 740.
23. Nikolić, N.D., Branković, G., Maksimović, V.M., Pavlović, M.G., and Popov, K.I., Influence

- of potential pulse conditions on the formation of honeycomb-like copper electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 635, p. 111.
24. Karimi Tabar Shafiei, F., Jafarzadeh, K., Madram, A.R., and Nikolić, N.D., A novel route for electrolytic production of very branchy copper dendrites under extreme conditions, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 8, p. 043502.
 25. Ostanina, T.N., Rudoy, V.M., Nikitin, V.S., Darintseva, A.B., and Demakov S.L., Change in the physical characteristics of the dendritic zinc deposits in the stationary and pulsating electrolysis, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 784, p. 13.
 26. Никитин, В.С., Останина, Т.Н., Рудой, В.М. Влияние параметров режима импульсного потенциала на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка цинка и его свойства. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 767. [Nikitin, V.S., Ostanina, T.N., and Rudoi, V.M., Effect of parameters of pulsed potential mode on concentration changes in the bulk loose zinc deposit and its properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 665.]
 27. Despić, A.R., Diggle, J., and Bockris, J.O., Mechanism of formation of zinc dendrites, *J. Electrochem. Soc.*, 1968, vol. 115, p. 507.
 28. Popov, K.J., Pavlović, M.G., Spasogević, M.D., and Nakić, V.M., The critical overpotential for zinc dendrite formation, *J. Appl. Electrochem.*, 1979, vol. 9, p. 533.
 29. Мурашова, И.Б., Помосов, А.В., Эделева, Н.А. Динамическая модель развития дисперсного осадка в гальваностатических условиях: влияние кислотности электролита на кинетику роста дендритов. *Электрохимия*. 1979. Т. 15. С. 182. [Murashova, I.B., Pomosov, A.V., and Edeleva, N.A., Dynamic model of dispersed deposit development under galvanostatic conditions: The effect of electrolyte acidity on the kinetics of dendrite growth, *Russ. J. Electrochem.*, 1979, vol. 15, p. 182.]
 30. Мурашова, И.Б., Помосов, А.В., Воробьев, В.И., Музгина, Е.В. Динамическая модель роста дендритного осадка в гальваностатических условиях: влияние материала катода на скорость роста дендритов. *Электрохимия*. 1981. Т. 27. С. 548. [Murashova, I.B., Pomosov, A.V., Vorobyov, V.I., and Muzgina, E.V., Dynamic model of dendritic deposit growth under galvanostatic conditions: Influence of cathode material on dendrite growth rate, *Russ. J. Electrochem.*, 1981, vol. 27, p. 548.]
 31. Мурашова, И.Б., Помосов, А.В., Тишкина, Т.Н. Динамическая модель развития дисперсного осадка в гальваностатических условиях: влияние природы разряжающегося металла на динамику роста дендритов. *Электрохимия*. 1982. Т. 18. С. 449. [Murashova, I.B., Pomosov, A.V., and Tishkina, T.N., Dynamic model of dispersed deposit development under galvanostatic conditions: Influence of the nature of the discharged metal on the dynamics of dendrite growth, *Russ. J. Electrochem.*, 1982, vol. 18, p. 449.]
 32. Мурашова, И.Б., Бурханова, Н.Г. Расчет структурных изменений дендритного осадка в процессе гальваностатического электролиза. *Электрохимия*. 2001. Т. 37. С. 871. [Murashova, I.B. and Burhanova, N.G., Calculation of structural changes of dendritic deposit during galvanostatic electrolysis, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, p. 871.]
 33. Ostanina, T.N., Rudoi, V.M., Patrushev, A.V., Darintseva, A.B., and Farlenkov, A.S., Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 750, p. 9.
 34. Никитин, В.С., Останина, Т.Н., Рудой, В.М., Останин, Н.И. Модельное описание процесса электроосаждения рыхлых осадков цинка в импульсных режимах задания тока. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 391.
 35. Гамбург, Ю.Д., Зангари, Дж. *Теория и практика электроосаждения металлов* (пер. с англ.), М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. 439 с. [Gamburg, Y.D. and Zangari, G., *Theory and practice of metal electrodeposition*, N.Y.: Springer Science & Business Media, 2011. 378 p.]
 36. Плит, В. *Электрохимия в материаловедении* (пер. с англ.), М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. 446 с. [Plieth, W., *Electrochemistry for Materials Science*, Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science, 2008. 432 p.]
 37. де Векки, Д.А., Москвин, А.В., Петров, М.Л., Резников, А.Н., Скворцов, Н.К., Тришин, Ю.Г. *Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений*, С.-Пб.: Мир и Семья, 2002. С. 348. [de Vecchi, D.A., Moskvina, A.V., Petrov, M.L., Reznikov, A.N., Skvortsov, N.K., and Trishin, Yu.G., *New handbook of chemist and technologist. Basic properties of inorganic, organic and elementoorganic compounds* (in Russian), Saint-Petersburg: "Mir i Sem'ya", 2002. p. 348.]
 38. Никитин, В.С., Останина, Т.Н., Кумков, С.И., Рудой, В.М., Останин, Н.И. Определение периода наращивания рыхлого осадка цинка с использованием методов интервального анализа. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. № 1. С. 11. [Nikitin, V.S., Ostanina, T.N., Kumkov, S.I., Rudoy, V.M., and Ostanin, N.I., Determination of the growth time period of loose zinc deposit using interval analysis methods, *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, 2020, vol. 61, p. 540.]

УДК 544.642+546.18+546.73+541.49

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗИ ФОСФОР-МЕТИЛ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСА [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄

© 2024 г. Айрат М. Кучкаев^{a, b, *}, Айдар М. Кучкаев^{a, b}, А. В. Сухов^{a, b}, А. С. Иванов^b,

Х. Р. Хаяров^b, А. Б. Добрынин^{a, c}, О. Г. Синяшин^a, Д. Г. Яхваров^{a, b, **}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ “КазНЦ РАН”, Казань, Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

^cКазанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань, Россия

*e-mail: 95ka@bk.ru

**e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 27.07.2023 г.

Методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства комплекса [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ и проведено его электрохимическое метилирование в присутствии иодметана с образованием в качестве конечного продукта двойной фосфониевой соли — метиленбис(метилдифенилфосфоний) диiodида. Установлено, что данный процесс протекает с разрывом связи Р–Р полифосфорного лиганда и образованием новых связей Р–С.

Ключевые слова: комплексы кобальта, белый фосфор, метилирование, полифосфорные лиганды, циклическая вольтамперометрия, препаративный электролиз, медиаторное восстановление

DOI: 10.31857/S0424857024020031, EDN: RFMWNH

ELECTROCHEMICALLY INDUCED PHOSPHORUS-METHYL BOND FORMATION INVOLVING THE COMPLEX [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄

© 2024 Airat M. Kuchkaev^{a, b, *}, Aidar M. Kuchkaev^{a, b}, A. V. Sukhov^{a, b}, A. S. Ivanov^b,

Kh. R. Khayarov^b, A. B. Dobrynin^{a, c}, O. G. Sinyashin^a, D. G. Yakhvarov^{a, b, **}

^aArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia

^bKazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russia

^cKazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia

*e-mail: 95ka@bk.ru

**e-mail: yakhvar@iopc.ru

The electrochemical properties of [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ complex have been studied by the method of cyclic voltammetry. The electrochemical methylation of this complex have been conducted in the presence of iodomethane which has led to the formation of phosphonium salt—ethylene bis(methyldiphenylphosphonium) diiodide as final product. It was found, that this reaction proceeds with the breakage of the P–P bonds in polyphosphorus ligand and with the formation of new P–C bonds.

Keywords: cobalt complexes, white phosphorus, methylation, polyphosphorus ligands, cyclic voltammetry, preparative electrolysis, mediated reduction

Мидоллини, Гиларди,
Орландини
1984, 1986 [5, 6]

Яхваров, Мидоллини,
Перуццини
2006 [7]

Кучкаев, Яхваров
2022 [8]

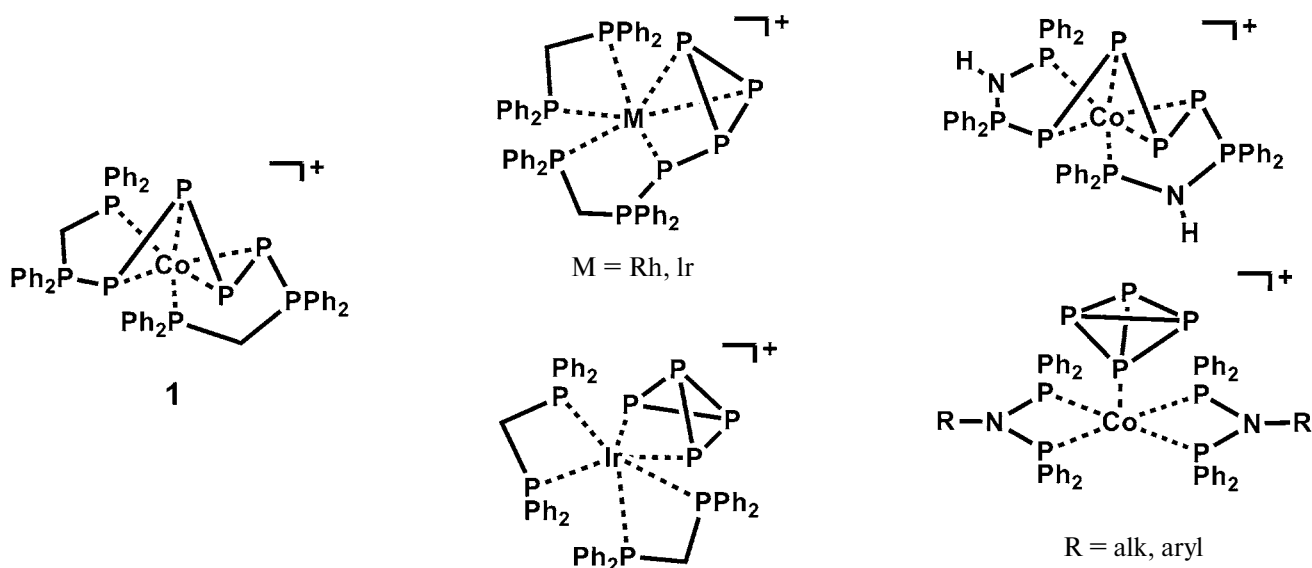


Рис. 1. Продукты активации и трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов подгруппы кобальта с дифосфиновыми (PCP и PNP) лигандами.

ВВЕДЕНИЕ

Белый фосфор P_4 является основным промышленным прекурсором широко востребованных фосфорорганических соединений. Синтез этих соединений – сложный, многостадийный и экологически опасный процесс, требующий использования токсичных (Cl_2 , PH_3), коррозионно-активных (PCl_3 , PCl_5), пирофорных (щелочные металлы, металлоорганические соединения) соединений и сопровождающийся выделением больших количеств неорганических отходов. Поэтому в качестве экологичной альтернативы получения фосфорорганических соединений на настоящий момент широко разрабатываются методы металлокомплексной активации и функционализации белого фосфора [1–4].

Ранее было показано, что комплексы подгруппы кобальта с дифосфиновыми лигандами проявляют высокую реакционную способность по отношению к белому фосфору. Продуктами таких взаимодействий являются комплексы, содержащие олигофосфорные P_n фрагменты (рис. 1) [5–8].

Первый пример таких координационных систем – комплекс $[Co(Ph_2PCH_2P(Ph)_2)_4]BF_4$ (**1**) (рис. 1) – был

получен группой С. Мидоллини в середине 1980-х годов путем нагревания смеси, содержащей $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, 1,1-бис(дифенилфосфино)метан (**dppm**) и P_4 , в среде ТГФ/ $BuOH$ [5]. Важно отметить, что эта реакция протекает высокоселективно и с количественной конверсией P_4 , что представляет большой интерес для потенциального использования комплекса **1** в процессах образования фосфорорганических соединений из белого фосфора в условиях металлокомплексного катализа. Несмотря на относительную открытость и стерически выгодное положение тетрафосфорного фрагмента лиганда, комплекс **1** оказался химически инертным по отношению к различным органическим (алкил- и арилгалогениды) и неорганическим (S_8 , I_2) реагентам [6]. Поэтому исследование электрохимических свойств комплекса **1** и разработка методов электрохимической активации и функционализации полифосфорного лиганда в координационной сфере этого комплекса представляют актуальную фундаментальную и практическую задачу.

В данной работе приведены результаты исследования электрохимических свойств комплекса **1** и его метилирования иодметаном в условиях препаративного электролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с проведением реакций и пробоподготовкой проводились в инертной атмосфере сухого азота с использованием перчаточного бокса или стандартной аппаратуры Шленка. Органические растворители были очищены перегонкой и хранились в инертной атмосфере. Коммерчески доступные реагенты тетрабутиламмония тетрафторборат и иодметан (все — 99%, Sigma Aldrich) были использованы без дополнительной очистки; комплекс $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)\text{PPPPP}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]\text{BF}_4$ (**1**) был получен согласно ранее опубликованной методике [6]. Спектры ESI-MS регистрировались с использованием масс-спектрометра с ионной ловушкой AmazonX (Bruker Daltonics, Германия) в режиме регистрации положительно заряженных ионов с массовым распределением 100–2000 Да. Элементный анализ проводился с использованием CHNS анализатора Elementar vario MACRO cube (Elementar, Германия). Спектры ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**) регистрировались на спектрометре Bruker Avance III 400 MHz (Bruker, США) при температуре 294 К на частотах 400.1 (^1H), 100.6 (^{13}C) и 161.9 (^{31}P) МГц. Химические сдвиги (δ) показаны в м.д. с применением внешних стандартов тетраметилсилана (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) и 85%-ной фосфорной кислоты (^{31}P , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$).

Рентгеноструктурный анализ (**РСА**) монокристаллов продукта электролиза (метиленис(метилдифенилфосфоний) диiodида) (табл. 1) проведен при температуре 296 К на дифрактометре Bruker D8 QUEST (Bruker AXS Inc., США) с детектором PHOTON II. Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки, коррекция абсорбции, учет систематических ошибок и определение параметров пространственной группы кристалла выполнены посредством пакета программ APEX2 [9]. Учет поглощения проводился программой SADABS [10]. Структура кристалла расшифрована и уточнена с использованием программы SHELX [11]. Параметры атомного смещения для атомов (кроме водорода) уточнены анизотропно. Атомы водорода расположены геометрически и включены в уточнение по модели “наездника”. Кристаллографические параметры соединения депонированы в Кембриджском банке структурных соединений (CCDC № 2251915) и доступны на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и детали уточнения структуры метиленис(метилдифенилфосфоний) диiodида

Соединение	$[(\text{CH}_3\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2]\text{I}_2$
CCDC	2251915
Брутто-формула	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{P}_2$
<i>M</i>	668.23
Температура, К	296
Сингония	ромбическая
Пространственная группа	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> , Å	19.5960(3)
<i>b</i> , Å	8.7292(2)
<i>c</i> , Å	16.1748(3)
α , °	90.0
β , °	90.0
γ , °	90.0
<i>V</i> , Å ³	2766.82(9)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.604
μ , мм ⁻¹	2.401
<i>F</i> (000)	1304
Размер кристалла, мм ³	0.16 x 0.16 x 0.24
Излучение	MoK_α 0.71073
Диапазон сбора данных по 2θ , °	2.1, 32.1
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–29: 28; –12: 13; –24: 24
Число измеренных рефлексов/независимых	61427 / 4808
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.046
Число данных/ограничений/уточняемых параметров	4808 / 0 / 142
GOOF по <i>F</i> ²	1.110
<i>R</i> -фактор (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0407 / 0.1016
<i>R</i> -фактор (все данные)	0.0486 / 0.1071
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$, е/Å ³	1.77, –0.97

Циклическая вольтамперометрия. В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в качестве рабочего электрода использовали электроды из стеклоуглерода (СУ) с видимой площадью рабочей поверхности 7 мм^2 . Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ДМФА на фоне 0.1 М Bu_4NBF_4 и скорости линейной развертки потенциала 100 мВ/с при использовании потенциостата SPELEC UV-VIS Instrument (200–900 нм) (Metrohm, Швейцария). Электродом сравнения служила система $\text{Ag}/0.01 \text{ М}$ AgNO_3 в ацетонитриле ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20 \text{ В}$). Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 0.5 мм и длиной 20 мм . Измерения проводили в стеклянной ячейке без термостатирования в атмосфере азота при комнатной температуре. При проведении экспериментов объем рабочего раствора был равен 5 мл , а концентрация субстрата составляла $5 \times 10^{-3} \text{ М}$.

Препаративный электролиз. Препаративный электролиз проводился в стеклянной ячейке с разделением анодного и катодного пространств с пористой стеклянной мембраной в атмосфере азота при комнатной температуре. Навеску комплекса **1** (0.104 г , 0.1 ммоль) растворили в 10 мл 0.1 М раствора Bu_4NBF_4 в ДМФА. Полученный темно-красный раствор поместили в катодную область электрохимической ячейки с разделением и добавили CH_3I (0.5 ммоль , 0.031 мл). В анодную область ячейки добавили 10 мл 0.1 М раствора Bu_4NBF_4 в ДМФА. В качестве катода использовался стеклоуглеродный электрод, в качестве анода – металлический кобальт. Электрохимическое восстановление проводили при потенциале $E = -1.65 \text{ В}$ (отн. $\text{Ag}/0.01 \text{ М}$ AgNO_3 в CH_3CN) в течение 40 мин при перемешивании. Наблюдали изменение окраски раствора из темно-красной в темно-коричневую. По окончании электролиза раствор из катодной области сконцентрировали в токе азота до $\sim 1 \text{ мл}$. К получившейся вязкой жидкости добавили 25 мл гексана и перемешивали в течение 12 ч . Затем летучие компоненты были удалены под вакуумом. При добавлении к получившемуся твердому коричневому порошку 25 мл EtOH наблюдали выпадение светло-желтого осадка. Осадок отфильтровали и высушили под вакуумом. Пригодные для РСА кристаллы были

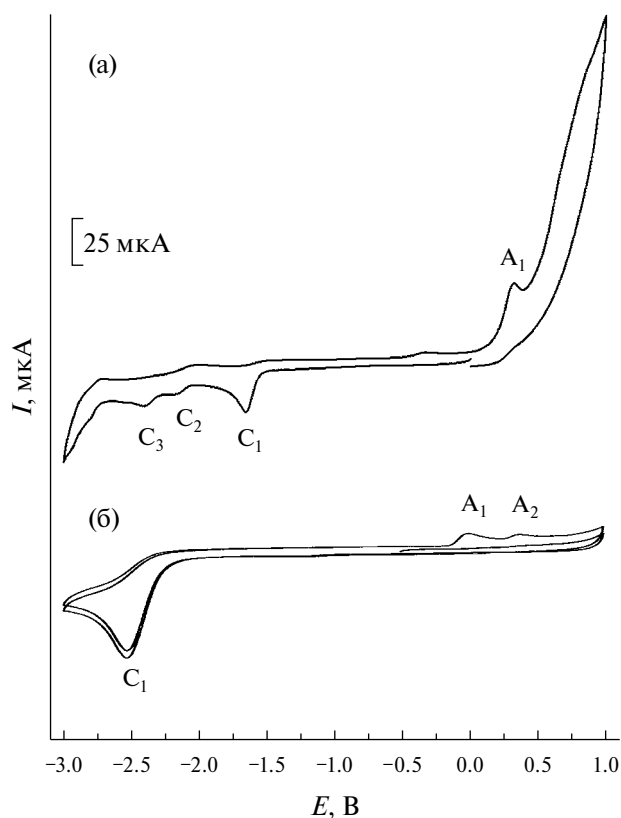


Рис. 2. Кривые ЦВА для комплекса **1** ($5 \times 10^{-3} \text{ М}$) (кривая (а)) и CH_3I ($5 \times 10^{-3} \text{ М}$) (кривая (б)) в среде ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (0.1 М). Рабочий электрод – СУ, $\nu = 100 \text{ мВ/с}$.

Таблица 2. Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых для комплекса **1** и CH_3I

Соединение	Катодные пики		Анодные пики	
		$E, \text{ В}$		$E, \text{ В}$
Комплекс 1	C_1	–1.65		
	C_2	–2.17	A_1	0.36
	C_3	–2.40		
CH_3I	C_1	–2.53	A_1	–0.01
			A_2	0.36

* ЦВА зарегистрированы без IR -компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO_3 , 0.01 М в CH_3CN ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20 \text{ В}$).

получены перекристаллизацией из ацетона. Выход $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\text{I}_2 = 0.053 \text{ г}$ (39.7%).

^1H ЯМР (400.1 МГц , DMSO-d_6 , 294 К): $\delta = 7.75\text{--}7.25 \text{ м.д.}$ (м, 20H , 4Ph), $5.36 \text{ (т, } 2\text{H, CH}_2\text{)}$, $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 17.1 \text{ Гц}$, $2.72 \text{ (д, } 6\text{H, } 2\text{CH}_3\text{)}$, $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 14.1 \text{ Гц}$;

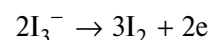
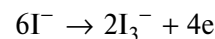
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, DMSO- d_6 , 294 К): $\delta = 136.6$ –128.6 (м, Ph), 17.3 (т, CH_2), 7.6 (д, CH_3); ^{31}P ЯМР (161.9 МГц, DMSO- d_6 , 294 К): $\delta = 20.43$ (s). ESI-MS. m/z (%): 200.5 ($[(\text{CH}_3\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2]^{2+}$). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{P}_2$ С, 48.53; Н, 4.22; Найдено С, 48.02; Н, 4.29.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования электрохимических свойств комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2\text{BF}_4]$ (**1**) проводились с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) в ДМФА с использованием Bu_4NBF_4 в качестве фонового электролита. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА-кривая) комплекса **1** (рис. 2, кривая (а)) имеет 3 пика необратимого восстановления C_1 – C_3 с потенциалами пиков $E_p^{\text{C}_1} = -1.65$, $E_p^{\text{C}_2} = -2.17$ и $E_p^{\text{C}_3} = -2.40$ В соответственно, а также пик необратимого анодного окисления A_1 с потенциалом пика $E_p^{\text{A}_1} = 0.36$ В (табл. 2).

Электрохимические свойства алкилгалогенидов на настоящий момент достаточно хорошо изучены [12]. Электрохимическое восстановление таких соединений сопровождается образованием алкил-радикалов и высвобождением галогенид-анионов X^- (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Сгенерированные таким образом алкил-радикалы обладают высокой реакционной способностью и способны функционализировать различные субстраты. В частности, данный подход был недавно применен нами для электрохимического метилирования черного фосфора – материала, содержащего двумерные полифосфорные фрагменты [13]. Однако для молекулярной химии данный подход имеет свои ограничения: алкил-радикалы образуются в приэлектродном слое и склонны к димеризации с образованием продуктов гомосочетания, а также к дальнейшему восстановлению с образованием менее электрохимически активных и склонных к протонированию алкил-анионов [14, 15]. Поэтому для того, чтобы предотвратить нежелательные электродные процессы, зачастую в реакционную смесь добавляют специальные электрохимические медиаторы. На рис. 2 (кривая (б)) приведена кривая ЦВА для иодметана, зарегистрированная в режиме анодной развертки потенциала в два цикла сканирования. Можно заметить, что в ходе первого сканирования в область анодных потенциалов, в анодной области отсутствуют пики окисления. При развертке потенциала рабочего электрода в катодную область

на ЦВА-кривой наблюдается присутствие пика C_1 ($E_p^{\text{C}_1} = -2.53$ В), соответствующего катодному восстановлению CH_3I с образованием $\text{CH}_3\cdot$ и анионов I^- (табл. 2) [16]. Последние в дальнейшем подвергаются последовательному двухстадийному окислению



при потенциалах анодных пиков A_1 и A_2 ($E_p^{\text{A}_1} = -0.01$ и $E_p^{\text{A}_2} = 0.36$ В) соответственно, что подтверждается присутствием на ЦВА-кривой пиков окисления при сканировании потенциала рабочего электрода в область анодных значений после предварительной катодной поляризации [17].

Также были проведены ЦВА исследования комплекса **1** в присутствии возрастающих количеств CH_3I (рис. 3). Морфология катодной ветви кривой изменяется незначительно в присутствии CH_3I , выражаясь в виде единственного пика восстановления при потенциале $E_p^{\text{C}_1} = -1.65$ В. Однако последующая развертка потенциала в анодную область сопровождается существенным изменением морфологии ЦВА-кривой. В присутствии CH_3I на анодной ветви кривой ЦВА

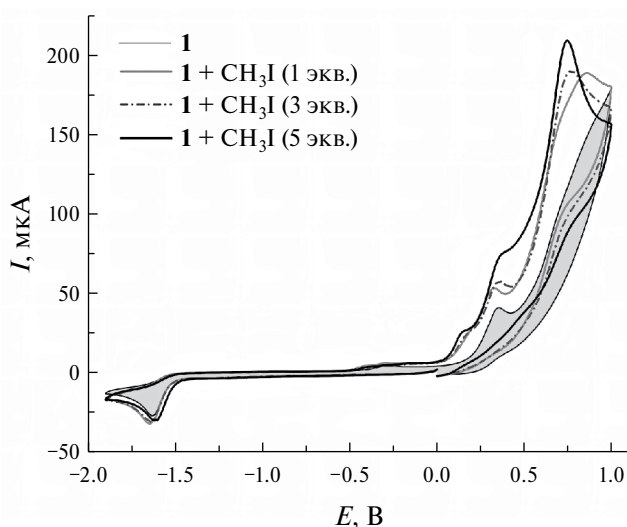


Рис. 3. Кривые ЦВА для системы, содержащей комплекс **1** (5×10^{-3} М) в присутствии возрастающих количеств CH_3I (0–5 экв.) в среде ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (0.1 М). Рабочий электрод – СУ, $\nu = 100$ мВ/с. Серым фоном отмечена кривая ЦВА для системы, содержащей комплекс **1** без добавления CH_3I .

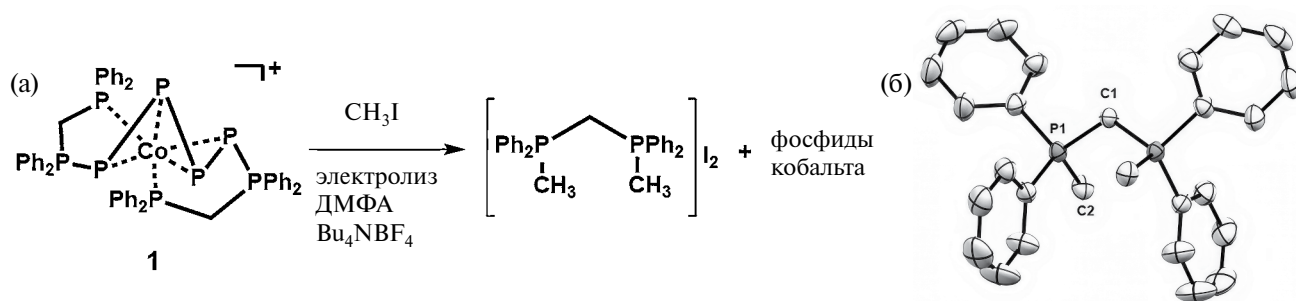


Рис. 4. (а) Препаративное электровосстановление комплекса **1** в присутствии CH_3I . (б) Молекулярная структура дикатиона $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]^{2+}$ в кристалле. Эллипсоиды теплового смещения показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и иодид-анионы не показаны. Ph-атомы углерода не подписаны.

комплекса **1** появляются три пика окисления с потенциалами пиков $E = 0.12$ В, $E = 0.36$ В и $E = 0.74$ В. Появление этих сигналов свидетельствует о наличии в растворе иодид-анионов, образующихся в ходе реакции электрохимически восстановленных форм комплекса **1** с иодметаном. Важно заметить, что развертка потенциала в катодной области не достигает значения потенциала восстановления CH_3I , следовательно, пики окисления иодид-анионов появляются вследствие протекания ЕС процесса. Это свидетельствует о медиаторном типе передачи электрона от восстановленной формы комплекса **1** к молекуле CH_3I , что в свою очередь приводит к присутствию в растворе высокореакционноспособных метил-радикалов. Следовательно, при электрохимическом восстановлении комплекса **1** в присутствии CH_3I в реакционной смеси создаются условия для функционализации комплекса **1** реакцией с метил-радикалами. С целью определения продукта такого взаимодействия был проведен препаративный электролиз смеси, содержащей комплекс **1** и CH_3I .

Препаративный электролиз смеси, содержащей комплекс **1**, CH_3I (5 экв.) и Bu_4NBF_4 в качестве фонового электролита, в ДМФА проводился в потенциостатическом режиме при потенциале пика восстановления комплекса кобальта **1** ($E_p^{\text{C}_1} = -1.65$ В отн. $\text{Ag}/0.01$ М AgNO_3 в CH_3CN) в ячейке с разделением анодного и катодного пространств. В качестве катода применялся стеклоуглеродный электрод, в качестве анода — металлический кобальт. По завершении электролиза раствор из катодного пространства ячейки был сконцентрирован, промыт гексаном и высушен с выделением твердого коричневого порошка. Добавление EtOH к последнему привело к выпадению светлого

осадка — метиленбис(метилдифенилфосфоний) диiodида (схема на рис. 4), который в дальнейшем удалось перекристаллизовать из раствора в ацетоне и охарактеризовать физическими методами анализа, включая рентгеноструктурный анализ. Другими продуктами реакции являются фосфиды кобальта переменного состава, которые не удалось выделить в чистом виде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках данной работы были исследованы электрохимические свойства комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{PPPP}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BF}_4$ (**1**). Методом ЦВА обнаружено, что электрохимическое восстановление комплекса **1** в присутствии иодметана является ЕС процессом с переносом электрона от восстановленной формы комплекса **1** к молекуле CH_3I . Препаративное электровосстановление комплекса **1** в присутствии иодметана позволило выделить продукт функционализации лиганда — метиленбис(метилдифенилфосфоний) диiodид $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\text{I}_2$, образующийся в результате разрыва связей Р-Р полифосфорного лиганда и образования новых связей Р-С под действием электрохимически генерируемых из иодметана метил-радикалов. Реакция сопровождается процессом демеаллирования фосфорсодержащего лиганда и образованием свободного фосфорорганического продукта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за предоставление необходимого оборудования для выполнения данной работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 23-13-00427).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Айрат М. Кучкаев 0000-0002-2284-0081

Айдар М. Кучкаев 0000-0001-5980-9865

А.В. Сухов 0000-0001-8481-8544

А.С. Иванов 0000-0002-9511-0653

Х.Р. Хаяров 0000-0003-2913-5120

А.Б. Добрынин 0000-0002-4912-3699

О.Г. Синяшин 0000-0002-2241-9764

Д.Г. Яхваров 0000-0002-3906-8841

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cossairt, B.M., Piro, N.A., and Cummins, C.C., Early-transition-metal-mediated activation and transformation of white phosphorus, *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, p. 4164.
2. Caporali, M., Gonsalvi, L., Rossin, A., and Peruzzini, M., P_4 activation by late-transition metal complexes, *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, p. 4178.
3. Giusti, L., Landaeta, V.R., Vanni, M., Kelly, J.A., Wolf, R., and Caporali, M., Coordination chemistry of elemental phosphorus, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 441, p. 213927.
4. Hoidn, C.M., Scott, D.J., and Wolf, R., Transition-Metal-Mediated Functionalization of White Phosphorus, *Chem. Europ. J.*, 2021, vol. 27, p. 1886.
5. Cecconi, F., Ghilardi, C.A., Midollini, S., and Orlandini, A., Opening of the P_4 molecule: preparation and crystal structure of a cobalt complex of an eta.4-tetraphosphabutadiene ligand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, vol. 106, p. 3667.
6. Cecconi, F., Ghilardi, C.A., Midollini, S., and Orlandini A., A tetraphosphorus chain as part of a P_8 -containing ligand. Synthesis and properties of the eta.4-phosphabutadiene cobalt complex $[Co(Ph_2PCH_2P(Ph)_2P_4P(Ph)_2CH_2PPh_2)]BF_4$ and of its carbonyl derivatives $\{[Co(Ph_2PCH_2P(Ph)_2P_4P(Ph)_2CH_2PPh_2)][Cr(CO)_5]\}$ BF_4 and $\{[Co(Ph_2PCH_2P(Ph)_2P_4P(Ph)_2CH_2PPh_2)][W(CO)_5]Y$ ($Y = BPh_4, BF_4$). X-ray crystal structure of $[Co(Ph_2PCH_2P(Ph)_2P_4P(Ph)_2CH_2PPh_2)]BF_4$, *Inorg. Chem.*, 1986, vol. 25, p. 1766.
7. Yakhvarov, D., Barbaro, P., Gonsalvi, L., Mañas Carpio, S., Midollini, S., Orlandini, A., Peruzzini, M., Sinyashin, O., and Zanobini, F., A snapshot of P_4 tetrahedron opening: Rh- and Ir-mediated activation of white phosphorus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, vol. 45, p. 4182; *Angew. Chem.*, 2006, vol. 118, p. 4288.
8. Kuchkaev, A.M., Kuchkaev, A.M., Khayarov, K.R., Zueva, E.M., Dobrynin, A.B., Islamov, D.R., and Yakhvarov, D.G., PNP Ligands in Cobalt-Mediated Activation and Functionalization of White Phosphorus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, vol. 61, e202210973; *Angew. Chem.*, 2022, vol. 134, e202210973.
9. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A, Bruker Advanced X-ray Solutions, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
10. Sheldrick, G.M., SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990–2004.
11. Sheldrick, G.M., Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr.*, 2015, vol. C71, p. 3.
12. Savéant, J.M., Electron transfer, bond breaking and bond formation, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 2000, vol. 35, p. 117.
13. Kuchkaev, A.M., Kuchkaev, A.M., Sukhov, A.V., Saparina, S.V., Gnezdilov, O.I., Klimovitskii, A.E., Ziganshina, S.A., Nizameev, I.R., Asanov, I.P., Brylev, K.A., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., In-Situ Electrochemical Exfoliation and Methylation of Black Phosphorus into Functionalized Phosphorene Nanosheets, *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, vol. 24, p. 3095.
14. Kurmaz, V.A., Kotkin, A.S., and Simbirtseva, G.V., Laser photoemission generation and electrochemical study of methyl radicals as secondary products of OH radicals capture by dimethyl sulfoxide molecules, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 2119.
15. Бендерский, В.А., Кривенко, А.Г., Курмаз, В.А., Симбирцева, Г.В. Реакции п-алкильных радикалов на ртутном электроде. *Электрохимия*. 1988. Т. 24. С. 158,
16. Fedurco, M., Sartoretti, C.J., and Augustynski, J., Medium effects on the reductive cleavage of the carbon–halogen bond in methyl and methylene halides, *J. Phys. Chem. B.*, 2001, vol. 105, p. 2003.
17. Popov, A.I. and Geske, D.H., Studies on the Chemistry of Halogen and of Polyhalides. XIII. Voltammetry of Iodine Species in Acetonitrile, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, p. 1340.

УДК 541.057+544.6.018.46

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$

© 2024 г. А. А. Глухов^{a, *}, О. Г. Резнических^b, Т. В. Ярославцева^{b, **}, Н. В. Урусова^b,

А. Е. Укше^a, Ю. А. Добровольский^a, О. В. Бушкова^b

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

^bИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: 0511alex@mail.ru

**e-mail: tanya_yaroslavtseva@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 20.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38; 0.50; 0.63$); однофазность продуктов подтверждена методами рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследования электротранспортных характеристик $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ включали в себя измерения ионной проводимости четырехзондовым методом в интервале $-50...+120^\circ\text{C}$ и оценку электронной составляющей проводимости методом Хэбба-Вагнера. Показано, что ионная проводимость твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в изученном диапазоне составов практически не зависит от величины x и очень близка к таковой для широко известного суперионного проводника RbAg_4I_5 . Величина энергии активации проводимости для всех изученных соединений составляет около 10 кДж моль^{-1} . Потенциал окисления, определенный методом пошаговой поляризации, у твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ заметно выше, чем у RbAg_4I_5 , и находится в диапазоне $0.75\text{--}0.78\text{ В}$ (относительно Ag^0/Ag^+). Высокие электрохимические характеристики $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.38 \leq x \leq 0.63$) и отсутствие полиморфных переходов в изученном интервале от -160°C до температуры плавления ($175\text{--}178^\circ\text{C}$) делают эти материалы перспективными для использования в электрохимических устройствах на основе твердых электролитов, особенно для низкотемпературных применений.

Ключевые слова: пентагалогенид тетра-серебра-цезия, синтез, рентгеновская дифракция, дифференциальная сканирующая калориметрия, ионная проводимость, электронная проводимость, электрохимическая устойчивость

DOI: 10.31857/S0424857024020046, EDN: RFKQOY

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SUPERIONIC CONDUCTORS $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$

© 2024 A. A. Glukhov^{a, *}, O. G. Reznitskikh^b, T. V. Yaroslavtseva^{b, **}, N. V. Urusova^b,

A. E. Ukshe^a, Yu. A. Dobrovolsky^a, O. V. Bushkova^b

^aFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry
of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

^bInstitute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

*e-mail: 0511alex@mail.ru

**e-mail: tanya_yaroslavtseva@mail.ru

$\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ solid solutions with $x=0.38; 0.50; 0.63$ were prepared by solid-phase synthesis; the single-phase of the products was confirmed by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Studies of the electrical transport characteristics of $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ included measurements of the ionic conductivity by the four-probe method in the range of $-50...+120^\circ\text{C}$ and an evaluation of the electronic component of the conductivity by the Hebb-Wagner method. It was shown that the ionic conductivity of $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ solid solutions in the

studied range of compositions is practically independent of x and is very close to that of the well-known superionic conductor RbAg_4I_5 . The activation energy of conduction for all studied compounds is about 10 kJ mol^{-1} . The oxidation potential determined by the stepwise polarization technique for $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ solid solutions is noticeably higher than that of RbAg_4I_5 , and is in the range of $0.75\text{--}0.78 \text{ V}$ (vs. Ag^0/Ag^+). The high electrochemical characteristics of $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.38 \leq x \leq 0.63$) and the absence of polymorphic transitions in the studied range from -160°C to the melting point ($175\text{--}178^\circ\text{C}$) make these materials promising for use in electrochemical devices based on solid electrolytes, especially for low temperature applications.

Keywords: tetra-silver-cesium pentahalide, synthesis, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, ionic conductivity, electronic conductivity, electrochemical stability

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы общей формулы $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, принадлежащие широко известному семейству суперионных проводников MAg_4I_5 [1–5], характеризуются высокой проводимостью по катионам Ag^+ и при этом предположительно обладают более высокой термодинамической устойчивостью, чем другие представители данного семейства. (Принято считать, что высокопроводящие фазы RbAg_4I_5 , KAg_4I_5 и $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ термодинамически устойчивы лишь при температурах выше комнатной, тогда как ниже этого предела они медленно подвергаются частичному распаду на AgI и M_2AgI_3 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$) [2, 3].) Кроме того, известно, что соединения MAg_4I_5 в низкотемпературной области переходят из высокопроводящей α -фазы в другие полиморфные модификации, что сопровождается резким снижением проводимости. Так, для RbAg_4I_5 имеют место два фазовых перехода: при -64°C ($\alpha \leftrightarrow \beta$) и при -151°C ($\beta \leftrightarrow \gamma$) [1, 4, 5]. Твердые растворы $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, впервые полученные и частично охарактеризованные в 1989–1990 гг. Личковой и Деспотули с соавторами [6–11], лишены этих недостатков и поэтому перспективны для использования в низкотемпературных технических устройствах и химических источниках тока на основе твердых электролитов [10–16]. Однако они по-прежнему остаются малоизученными из-за сложности получения в виде однофазного продукта.

В недавней работе [17] нами было выполнено сравнительное исследование транспортных свойств и электрохимической устойчивости RbAg_4I_5 и твердого раствора состава $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$; там же представлен новый способ синтеза $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, значительно облегчающий получение таких соединений. Целью данной работы является исследование электрохимических характеристик твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в более широком диапазоне составов. Поскольку область гомогенности $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ достоверно не

определена, для исследования был выбран интервал $0.38 \leq x \leq 0.63$ вблизи ранее изученного состава $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$. Он лежит в пределах предполагаемой области гомогенности (согласно противоречивым данным работ [6–9], нижний предел составляет от $x = 0$ до $x = 0.25$, а верхний – от $x = 0.8$ до $x = 1.0$). Исследования электрохимических свойств $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в настоящей работе включали в себя измерения ионной проводимости в интервале $-50\text{...}+120^\circ\text{C}$, оценку электронной составляющей проводимости и измерение потенциала окисления E_{ox} при комнатной температуре. Полученные характеристики $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ сопоставлены с аналогичными данными для хорошо изученного твердого электролита RbAg_4I_5 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые электролиты высокой чистоты $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38; 0.50; 0.63$) и RbAg_4I_5 получали путем твердофазного синтеза. Во избежание деградации светочувствительных соединений серебра все операции при синтезе твердых электролитов, их хранение и подготовку образцов для исследования выполняли при красном освещении. Полученные порошки $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ и RbAg_4I_5 хранили в условиях изоляции от света и атмосферной влаги в перчаточном боксе Unilab Pro (MBraun, Германия) в среде сухого аргона (содержание воды $< 0.1 \text{ ppm}$).

Однофазность полученных продуктов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38; 0.50; 0.63$) и RbAg_4I_5 контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) ($\text{Cu } K_\alpha$ излучение, $2\theta = 5\text{--}80^\circ$, шаг 0.03°) с использованием базы порошковых стандартов PDF2 (ICDD, США, Release 2016). Уточнение кристаллической структуры исследуемых материалов проводили полнопрофильным методом Ритвелда с помощью программного пакета FullProf Suite [18]. Для дополнительного подтверждения однофазности

синтезированных твердых электролитов применяли дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) с использованием прибора DSC 214 Polyma (NETZSCH, Германия); измерения проводили в интервале $-160...+190$ °C ($\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$) и $-160...+260$ °C (RbAg_4I_5) при скоростях нагрева и охлаждения 10 °C/мин.

Ионную проводимость твердых электролитов σ_i измеряли на постоянном токе четырех-электродным методом [5, 19] с помощью потенциостата-гальваностата Р40-Х (Элинс, Россия) по методике, детально изложенной в работе [17]. Порошки электролитов засыпали в измерительную ячейку и затем прессовали при следующих давлениях: 120 МПа для RbAg_4I_5 и 215 МПа для $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$. Керамический образец электролита представлял собой столбик высотой ~ 1.5 см и диаметром 0.4 см, к которому с двух сторон припрессовывали порошок серебра ПС-3 (99.0%, НПП Дельта-пасты, Россия) для формирования обратимых по Ag^+ токовых электродов; потенциальными электродами служили точечные контакты из металлического серебра на боковой поверхности столбика [17]. Измерения вели в интервале $-50...+120$ °C с шагом от 10 до 25 °C; температуру задавали с помощью термостата/криостата Huber CC-508 (точность ± 0.1 °C). Перед каждым измерением ячейку термостатировали до установления постоянного сопротивления электролита. Величину потенциала окисления $E_{\text{ок}}$ и парциальную электронную проводимость σ_{el} твердых электролитов определяли при комнатной температуре из вольт-амперных характеристик (ВАХ), построенных методом пошаговой поляризации [19] с использованием потенциостата-гальваностата Р40-Х (Элинс, Россия) (описание методик измерений приведено в [17]).

Все ячейки для измерения ионной и электронной проводимости твердых электролитов собирали в сухом аргоновом боксе с контролируемой атмосферой при красном освещении; для проведения измерений ячейки помещали в герметичные кварцевые контейнеры во избежание контакта с атмосферной влагой (все предварительные операции проводили в боксе).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердофазный синтез электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ (где $x = 0.38; 0.50; 0.63$) проводили по разработанной нами методике [20], взяв в качестве исходных веществ стехиометрическую смесь CsI и заранее приготовленного твердого раствора

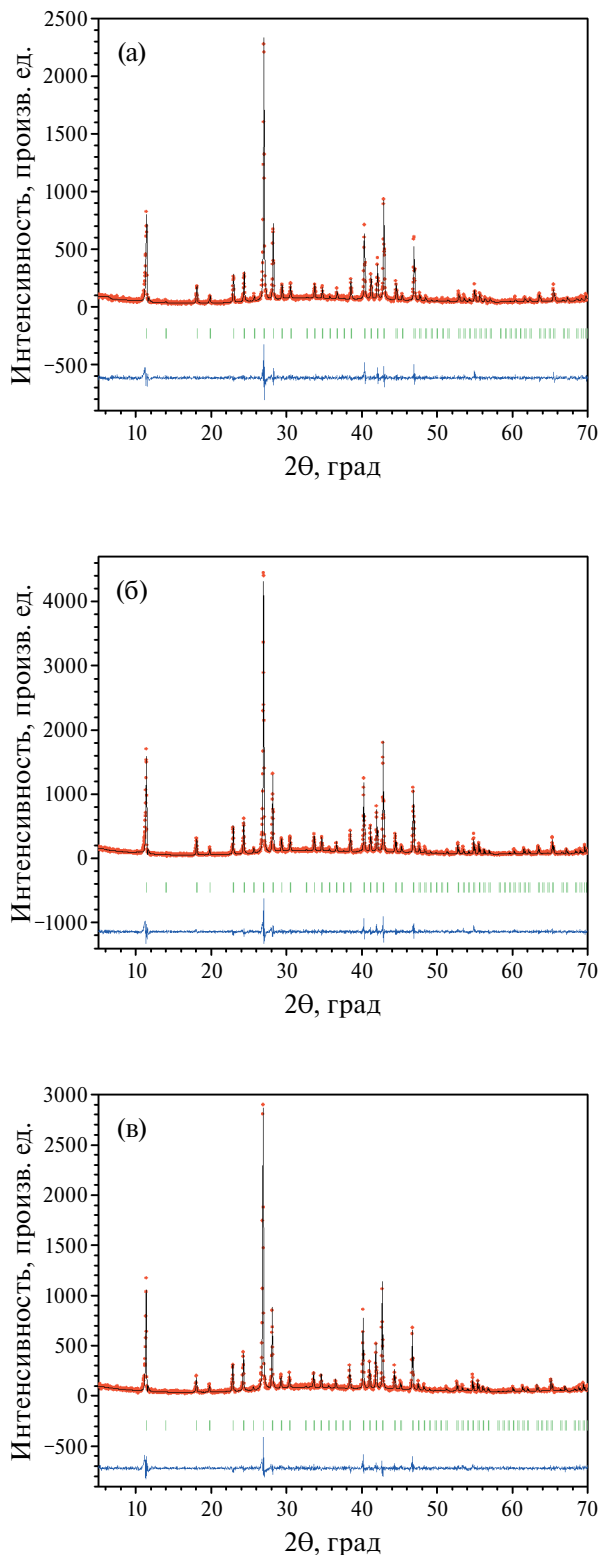


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограммы твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, где $x = 0.38$ (а), 0.50 (б) и 0.63 (в). Штрихи – угловые положения брэгговских рефлексов. Внизу – разность между расчетом и экспериментом.

Таблица 1. Характеристики твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ и RbAg_4I_5

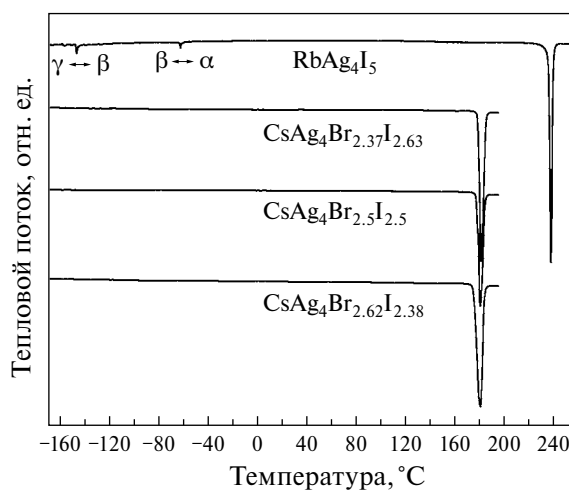
x	Состав электролита	a , Å	V , Å ³	χ^2 *	d , г·см ⁻³	$T_{\text{пл}}$, °C
0.38	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.62}\text{I}_{2.38}$	10.943(1)	1310.3(1)	1.74	5.453	175
0.50	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.50}\text{I}_{2.50}$	10.964(1)	1317.9(1)	2.11	5.450	177
0.63	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.37}\text{I}_{2.63}$	10.991(1)	1327.6(1)	1.91	5.441	178
—	RbAg_4I_5	11.2456(3)	1422.18(7)	3.53	5.378	236

* Статистический параметр.

$\text{AgBr}_{1-y}\text{I}_y$ (где $y = 0.35$; 0.38 и 0.41 соответственно). Использование твердого раствора $\text{AgBr}_{1-y}\text{I}_y$ позволяет вести синтез $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ из двухкомпонентной шихты вместо трехкомпонентной смеси простых галогенидов серебра, что значительно облегчает и ускоряет получение однофазного продукта [17, 20]. Твердый электролит RbAg_4I_5 получали путем обычного твердофазного синтеза из стехиометрической смеси RbI и AgI и использовали как эталонный образец при исследовании электрохимических свойств твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$.

На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, где $x = 0.38$; 0.50; 0.63. Можно видеть, что все наблюдаемые рефлексы соответствуют основной кубической фазе типа MAg_4I_5 с пространственной группой $P4_132$. Рассчитанные параметры кристаллической структуры и рентгеновская плотность твердых электролитов приведены в табл. 1. Там же и на рис. 2 представлены данные дифференциальной сканирующей калориметрии, использованной для дополнительного контроля однофазности продуктов синтеза по характеру плавления и для обнаружения других фазовых переходов у $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$. Как видно из рис. 2, независимо от состава твердого раствора, во всей изученной области температур от -160 до 190 °C наблюдается единственный эндотермический эффект инконгруэнтного плавления вблизи 177 °C. Это подтверждает однофазность всех полученных образцов и говорит об отсутствии каких-либо низкотемпературных полиморфных превращений у твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в изученном интервале составов $0.38 \leq x \leq 0.63$. Стабильность высокопроводящей α -фазы в низкотемпературной области вплоть до -160 °C является очевидным преимуществом $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ перед RbAg_4I_5 , претерпевающим при -64 °C и -151 °C полиморфные переходы в β - и γ -фазы соответственно [1, 4, 5].

Измерения температурных зависимостей проводимости $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ были выполнены на постоянном токе с использованием четырехконтактной измерительной ячейки собственной конструкции, как описано в работе [17]. Для суперинионных проводников, обладающих аномально высокой по сравнению с другими материалами ионной проводимостью, измерения на постоянном токе дают более точные результаты, чем импедансная спектроскопия, поскольку это прямой метод измерения объемного сопротивления макроскопического образца. В отличие от этого, в импедансной спектроскопии используется экстраполяция частотной зависимости на бесконечную частоту при принятии некоторых априорных предположений (например, об отсутствии микронеоднородностей с разными величинами проводимости). Вторым важным фактором, влияющим на корректность результатов измерения проводимости поликристаллических образцов, являются условия приготовления керамики,

**Рис. 2.** Кривые ДСК для синтезированных образцов твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38$; 0.50; 0.63) и RbAg_4I_5 .

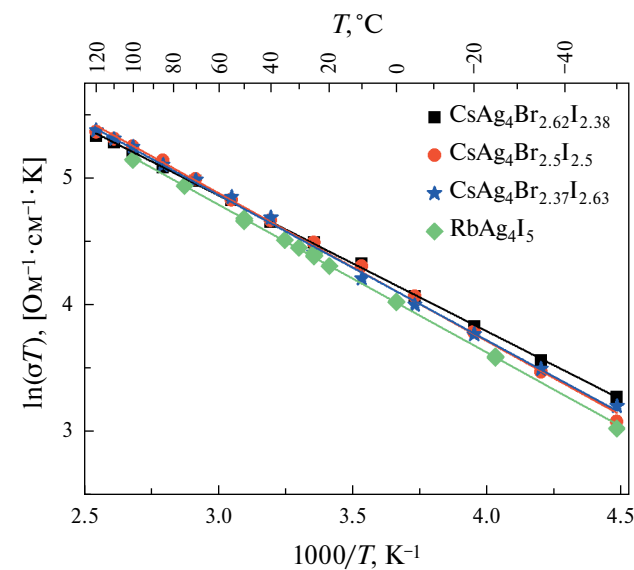


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости твердых электролитов RbAg_4I_5 и $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ (где $x = 0.38; 0.50; 0.63$).

определяющие ее плотность. Известно, что благодаря пластичности RbAg_4I_5 высокоплотную керамику из этого материала можно получить путем прессования при комнатной температуре без последующего спекания. Однако при этом давление прессования и газовая среда существенно сказываются на измеряемой величине ионной проводимости из-за влияния пористости, границ зерен и тому подобных эффектов [5, 21, 22]. По визуальным наблюдениям, порошки $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ менее пластичны, чем RbAg_4I_5 , однако они также хорошо прессуются при комнатной температуре и не требуют последующего спекания.

При измерении температурных зависимостей проводимости в интервале $-50...+120^\circ\text{C}$ использовали режим термоциклирования,

предложенный Вальверде [19], когда начальной и конечной точкой измерений служила комнатная температура (25°C). Результаты измерений представлены на рис. 3. Все экспериментальные точки для каждого из образцов хорошо укладывались на одну линию, а значения проводимости в начальной и конечной точке измерений (25°C) совпадали, что говорит о равновесности полученных величин σ_i .

Как видно из рис. 3, в координатах $\ln(\sigma T) - 1/T$ температурные зависимости проводимости для всех образцов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.38 \leq x \leq 0.63$) имеют прямолинейный вид и описываются уравнением Френкеля. Рассчитанные значения удельной электропроводности (σ_i) и энергии активации проводимости (E_a) для $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ суммированы в табл. 2; там же для сравнения представлены характеристики RbAg_4I_5 . Строго прямолинейный вид всех зависимостей полностью отвечает данным ДСК (рис. 2), указывающим на отсутствие каких-либо фазовых переходов в изученном температурном интервале. Кроме того, хорошо видно, что все кривые для $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ лежат очень близко друг к другу, и замещение в подрешетке галогена Br/I в пределах изученного интервала составов $0.38 \leq x \leq 0.63$ не оказывает на их ионную проводимость заметного влияния. Важно отметить, что кривая для RbAg_4I_5 располагается чуть ниже зависимостей для $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$. Величины энергии активации ионной проводимости для всех изученных твердых электролитов не превышают 10 кДж моль^{-1} (табл. 2). Близость параметров ионного переноса у $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ и RbAg_4I_5 , очевидно, вызвана сходством кристаллической структуры и идентичными механизмами транспорта ионов Ag^+ . Можно предполагать, что, как и у RbAg_4I_5 , низкие значения активационного барьера ионной проводимости у твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.38 \leq x \leq 0.63$) обусловлены наличием в кристаллической решетке

Таблица 2. Электрохимические характеристики твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$

x	Состав электролита	σ_i , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$			E_a , кДж моль^{-1}	σ_{el} , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	E_{ox}^* , В
		100 °C	25 °C	-50 °C			
0.38	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.62}\text{I}_{2.38}$	0.49	0.31	0.12	8.9 ± 0.2	1×10^{-8}	0.78 ± 0.03
0.50	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.50}\text{I}_{2.50}$	0.51	0.30	0.10	9.7 ± 0.1	7×10^{-9}	0.77 ± 0.10
0.63	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.37}\text{I}_{2.63}$	0.50	0.29	0.11	9.5 ± 0.1	9×10^{-9}	0.75 ± 0.05
—	RbAg_4I_5	0.56	0.33	0.11	9.7 ± 0.1	2×10^{-8}	0.63 [19]

* Относительно Ag^0/Ag^+ .

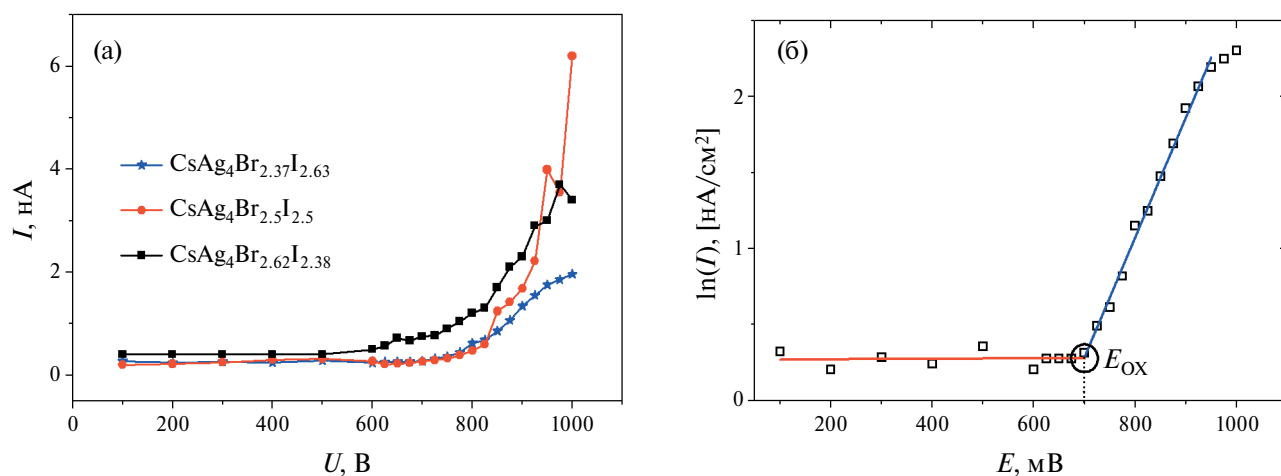


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ (а) и оценка потенциала окисления E_{ox} на примере $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.37}\text{I}_{2.63}$ (б). (Для удобства сопоставления кривых на рис. 4а значения плотности тока умножены на толщину электролита; площади сечения всех образцов электролитов одинаковы и равны 0.20 cm^2 .)

большого числа малозаселенных позиций серебра трех различных типов и влиянием корреляционных эффектов на динамику ионов [5, 23, 24].

Вольт-амперные характеристики твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ (где $x = 0.38, 0.50$ и 0.63) приведены на рис. 4; кривые были получены с использованием пошаговой потенциостатической методики на основе метода Хэбба – Вагнера [17, 19]. Для расчета величины σ_{el} использовали области плато на кривых ВАХ электролитов (100–500 мВ), в пределах которых преобладает диффузионный перенос электронов и пренебрежимо мал вклад дырочной проводимости (в соответствии с анализом, приведенным в работе [19]). Для расчета σ_{el} использовали формулу

$$\sigma_{el} = \frac{i_p \bar{e} L}{kT}, \quad (1)$$

где i_p – величина плотности тока в области плато, $\bar{e}$ – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура, L – толщина образца электролита. Полученные результаты приведены в табл. 2. Можно видеть, что электронная проводимость всех изученных твердых электролитов пренебрежимо мала по сравнению с ионной, при этом вклад электронной составляющей у $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.38 \leq x \leq 0.63$) несколько меньше, чем у RbAg_4I_5 (табл. 2).

Потенциал окисления твердых электролитов, имеющий важное прикладное значение при выборе материала положительного электрода для химических источников тока на их основе,

также определяли из ВАХ (рис. 4). Величину E_{ox} оценивали путем нахождения точки пересечения двух отрезков прямых, аппроксимирующих два участка кривой ВАХ: 1) плато, отвечающее диффузионному току и 2) участка, отвечающего экспоненциальному росту тока при протекании электродной реакции разложения электролита. Пример приведен на рис. 4б. Полученные результаты показали, что твердые электролиты $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в изученной области составов $0.38 \leq x \leq 0.63$ превосходят RbAg_4I_5 по своей электрохимической устойчивости (разница E_{ox} составляет более 100 мВ, см. табл. 2). По-видимому, это обусловлено влиянием ионов Br^- , более устойчивых к окислению на аноде, чем I^- (теоретические значения потенциалов разложения AgBr и AgI при 25°C , рассчитанные из стандартной энергии Гиббса образования этих соединений, составляют 1.00 и 0.69 В, соответственно). Повышенные значения E_{ox} являются большим преимуществом $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ перед RbAg_4I_5 . В химических источниках тока на основе таких электролитов можно использовать материалы положительного электрода с более высоким потенциалом относительно Ag^0/Ag^+ , увеличив тем самым плотность энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены однофазные образцы твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в интервале составов $0.38 \leq x \leq 0.63$ и измерены их электротранспортные характеристики. Показано, что ионная

проводимость $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, независимо от состава, очень близка к таковой для RbAg_4I_5 и характеризуется низкой энергией активации (≤ 10 кДж моль $^{-1}$). Вклад электронной составляющей проводимости твердых растворов пренебрежимо мал ($\sim 10^{-9}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при 25 °C) на фоне ионной проводимости (~ 0.3 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ в тех же условиях). Показано, что повышенная электрохимическая устойчивость $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ по сравнению с RbAg_4I_5 характерна для всех образцов в пределах $0.38 \leq x \leq 0.63$. Отсутствие каких-либо фазовых переходов ниже температуры плавления, подтвержденное данными ДСК и прямолинейными зависимостями ионной проводимости в координатах Френкеля, делает $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ перспективными материалами для использования в низкотемпературных ХИТ и других электрохимических устройствах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН по теме № 0320-2019-0005 (Рег. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6) и Государственным заданием ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН по теме № 0089-2019-0007 (Рег. № НИОКТР ААА-А-А19-119061890019-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Geller, S., Crystal structure of the solid electrolyte, RbAg_4I_5 , *Science*, 1967, vol. 157, no. 3786, p. 310. DOI: 10.1126/science.157.3786.310
- Topol, L.E. and Owens, B.B., Thermodynamic studies in the high-conducting solid systems rubidium iodide-silver iodide, potassium iodide-silver iodide, and ammonium iodide-silver iodide, *J. Phys. Chem.*, 1968, vol. 72, no. 6, p. 2106. <https://doi.org/10.1021/j100852a038>
- Bradley, J.N. and Greene, P.D., Solids with high ionic conductivity in Group 1 halide systems, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, vol. 63, p. 424. <https://doi.org/10.1039/TF9676300424>
- Owens, B.B. and Argue, G.R., High-conductivity solid electrolytes: MAg_4I_5 , *Science*, 1967, vol. 157, p. 308. <https://doi.org/10.1126/science.157.3786.308>
- Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела*, в 2 т. Т. I, СПб.: Изд-во С.- Петерб. ун-та, 2000. 616 с. [Ivanov-Shits, A.K. and Murin, I.V. *Solid state Ionics*, in 2 vols. (in Russian), vol. I, St. Petersburg: Publ. House of St. Petersburg Univer., 2000. 616 p.]
- Деспотули, А.Л., Личкова, Н.В., Миненкова, Н.А., Носенко, С.В. Получение и некоторые свойства тонких пленок твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ и RbAg_4I_5 . *Электрохимия*. 1990. Т. 26. С. 1524. [Despotuli, A.L., Lichkova, N.V., Minenkova, N.A., and Nosenko, S.V., Preparation and Certain Properties of $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ and RbAg_4I_5 Thin Film Solid Electrolytes, *Elektrokhimiya* (in Russian), 1990, vol. 26, p. 1524.]
- Личкова, Н.В., Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Миненкова, Н.А., Шахлевич, К.В. Ионная проводимость твердых электролитов в двух- и трехкомпонентных стеклообразующих системах AgX-CsX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *Электрохимия*. 1989. Т. 25. С. 1636. [Lichkova, N.V., Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., Minenkova, N.A., and Shakhlevich, K.V., Ionic conductivity of solid electrolytes in two- and three-component glass-forming systems AgX-CsX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), *Elektrokhimiya* (in Russian), 1989, vol. 25, p. 1636.]
- Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Личкова, Н.В., Миненкова, Н.А. Новые высокопроводящие твердые электролиты: $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, $0.25 \leq x \leq 1$. *Физика твердого тела*. 1989. Т. 31. № 9. С. 242. [Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., Lichkova, N.V., and Minenkova, N.A., New high conductive $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.25 < x < 1$) solid electrolytes, *Fiz. Tverd. Tela* (Leningrad) (in Russian), 1989, vol. 31, no. 9, p. 242.]
- Lichkova, N.V., Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., and Minenkova, N.A., Superionic glasses based on silver and cesium monohalides, *Mater. Sci. Forum*, 1991, vol. 67-68, p. 601. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.67-68.601>
- Личкова, Н.В., Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Миненкова, Н.А. Твердый электролит, Пат. RU 1 697 573 С. Н01М 6/18 (1995.01) (Россия). 1989. [Lichkova, N.V., Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., and Minenkova, N.A. Solid electrolyte, *Patent RU 1 697 573 P. H01M 6/18* (1995.01) (Russia), 1989.]
- Деспотули, А.Л., Личкова, Н.В. Ионистор, Пат. RU 2 012 105 C1, МПК H01M 6/18. Россия, 1991. [Despotuli, A.L. and Lichkova, N.V., Ionistor, *Patent RU 2,012 105 C1, IPC H01M 6/18* (Russia), 1991.]
- Толстогузов, А.Б., Белых, С.Ф., Гололобов, Г.П., Гуров, В.С., Гусев, С.И., Суворов, Д.В., Таганов, А.И., Fu, D.J., Ai, Z., Liu, C.S. Ионные источники на твердых электролитах для аэрокосмического применения и ионно-лучевых технологий (обзор). *Приборы и техника эксперимента*. 2018. № 2. С. 5. [Tolstoguzov, A.B., Belykh, S.F., Gololobov, G.P., Gurov, V.S., Gusev, S.I., Suvorov, D.V., Taganov, A.I., Fud, D.J., Ai, Z., and Liu, C.S., Ion-beam

- sources based on solid electrolytes for aerospace applications and ion-beam technologies (Review), *Instruments and Experimental Techniques*, 2018, vol. 61, no. 2, p. 159.]
<https://doi.org/10.7868/S0032816218020106>
13. Деспотули, А.Л., Андреева, А.В. Наноионика: новые материалы и суперконденсаторы. *Рос. нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 7-8. С. 89. [Despotuli, A.L. and Andreeva, A.V., Nanoionics: New Materials and Supercapacitors, *Nanotechnologies in Russia*, 2010, vol. 5, no. 7–8, p. 506.]
DOI: 10.1134/S1995078010070116
 14. Owens, B.B., Solid state electrolytes: overview of materials and applications during the last third of the Twentieth Century, *J. Power Sources*, 2000, vol. 90, p. 2.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00436-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00436-5)
 15. Palakkathodi Kammampata, S. and Thangadurai, V., Cruising in ceramics – discovering new structures for all-solid-state batteries – fundamentals, materials, and performances, *Ionics*, 2018, vol. 24, no. 3, p. 639.
<https://doi.org/10.1007/s11581-017-2372-7>
 16. Glukhov, A.A., Belmesov, A.A., Nechaev, G.V., Ukshe, A.E., Reznitskikh, O.G., Bukun, N.G., Shmygleva, L.V., and Dobrovolsky, Y.A., Anode material for all-solid-state battery based on solid electrolyte $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$: Theory and experiment, *Mater. Sci. and Engineering: B*, 2022, vol. 278, art. 115617.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115617>
 17. Резницких, О.Г., Ярославцева, Т.В., Глухов, А.А., Попов, Н.А., Урусова, Н.В., Букун, Н.Г., Добровольский, Ю.А., Бушкова О.В. Синтез и сравнительное исследование электрохимических характеристик твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ и RbAg_4I_5 . *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 676. DOI: 10.31857/S0424857022100103. [Reznitskikh, O.G., Yaroslavtseva, T.V., Glukhov, A.A., Popov, N.A., Urusova, N.V., Bukun, N.G., Dobrovolsky, Yu. A., and Bushkova, O.V., Synthesis and comparative investigation of the electrochemical characteristics of $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ and RbAg_4I_5 solid electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 927.]
<https://doi.org/10.1134/S102319352210010X>
 18. Rodríguez-Carvajal, J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B*, 1993, vol. 192, no. 1–2, p. 55.
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-1)
 19. Valverde, N., Thermodynamic stabilization of the solid electrolyte RbAg_4I_5 , *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. and Technol.*, 1980, vol. 127, no. 11, p. 2425.
<https://doi.org/10.1149/1.2129487>
 20. Бушкова, О.В., Резницких, О.Г., Ярославцева, Т.В., Попов, Н.А., Непомилуев, А.М., Новиков, Д.В., Добровольский, Ю.А. Способ получения твердого электролита. Пат. 2720349 (Россия), 2019. [Bushkova, O.V., Reznitskikh, O.G., Yaroslavtseva, T.V., Popov, N.A., Nepomiluev, A.M., Novikov, D.V., and Dobrovolsky, Yu.A., Method of obtaining a solid electrolyte, Patent 2720349 (Russia), 2019.]
 21. Shahi, K. and Chandra, S., Thermoelectric power of the superionic conductors Ag_4MI_5 ($\text{M} = \text{K}$ and Rb), *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1976, vol. 9, no. 16, p. 3105.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/9/16/016>
 22. Scrosati, B., Germano, G., and Pistoia, G., Electrochemical properties of RbAg_4I_5 solid electrolyte: I. Conductivity studies. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, no. 1, p. 86.
<https://doi.org/10.1149/1.2407958>
 23. Укше, Е.А., Букун, Н.Г. *Твердые электролиты*, М.: Наука, 1977. 176 с. [Ukshe, E.A. and Bukun, N.G., *Solid Electrolytes*, Moscow: Nauka, 1977. 176 p.]
 24. Zolotoyabko, E.V. and Ovanesyan, N.S., Moessbauer diffraction in the superionic conductor RbAg_4I_5 , *Phys. Status Solidi. B, B. Research.*, 1985, vol. 129, no. 2, p. 587.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221290216>

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВЫДЕЛЕНИИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО КОМПОНЕНТА СПЛАВА ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

© 2024 г. Ю. Д. Гамбург^{a, *}

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

*e-mail: gamb@list.ru

Поступила в редакцию 31.01.2023 г.

После доработки 29.07.2023 г.

Принята к публикации 19.08.2023 г.

При электрохимическом осаждении сплавов наблюдаются разнообразные явления, приводящие к изменению кинетики и термодинамики этих процессов. Так, в результате изменения характера поверхности электрода меняются плотности тока обмена каждого из компонентов, как и коэффициенты переноса. Далее, при образовании твердых растворов меняются равновесные потенциалы компонентов вследствие ненулевой энтальпии смешения и энтропии смешения. При выделении сплавов эвтектического типа (т. е. смеси зерен отдельных компонентов) каждый из металлов выделяется не на всей поверхности электрода, а только на собственной поверхности. В последнем случае имеет место изменение картины диффузии компонентов, которая во внешней части диффузионного слоя остается неизменной по сравнению с выделением индивидуальных металлов, но вблизи поверхности происходит сгущение диффузионных полей компонентов наподобие того, как это наблюдается при диффузии к матрице микроэлектродов или к отдельным зародышам новой фазы. Это приводит к изменению диффузионной части перенапряжения выделения компонентов. В сообщении рассмотрена диффузия ионов электроотрицательного компонента сплава типа механической смеси зерен металлов А и В к поверхности зерна этого компонента в модели частично заблокированного электрода. Показано, что при постоянном потенциале локальная плотность тока данного компонента оказывается повышенной в результате снижения диффузионного торможения. Найдена величина относительного возрастания тока и соответствующей величины кажущейся деполяризации при сравнении выделения индивидуального металла и выделения того же компонента в сплав.

Ключевые слова: электрокристаллизация, сплавы эвтектического типа, диффузия, деполяризация

DOI: 10.31857/S0424857024020054, **EDN:** RFJVKA

DEPOLARIZATION AT ELECTRODEPOSITION OF THE NEGATIVE COMPONENT OF THE EUTECTIC ALLOY

© 2024 Yu. D. Gamburg^{a, *}

^aFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: gamb@list.ru

At electrochemical deposition of alloys various phenomena are observed that lead to changes in the kinetics and thermodynamics of these processes. So, as a result of changing the nature of the electrode surface, the exchange current densities of each of the components and the transfer coefficients change. Further, during the formation of solid solutions, the equilibrium potentials of the components change due to the non-zero enthalpy of mixing and entropy of mixing. At deposition of eutectic-type alloys (that is, a mixture of grains of individual components), each of the metals is not deposited on the entire surface of the electrode, but only on its own surface. In the latter case, there is a change in the diffusion pattern of the components compared to the deposition of individual metals: it remains unchanged in the outer part of the diffusion layer but near the surface there is a condensation of the diffusion fields of the components, similar to how it is observed during diffusion to the matrix of microelectrodes or to individual nuclei of a new phase. This also leads to a change in the diffusion part of the overpotential at deposition of components. The diffusion of ions of a discharging negative component of an alloy representing

a mechanical mixture of metal grains A and B to the grain surface of this component in the model of a partially blocked electrode is considered. It is shown that at a constant potential, the local current density of the component is increased as a result of diffusion acceleration. The magnitude of the relative increase in current and the corresponding magnitude of apparent depolarization is found as compared between the deposition of an individual metal and the codeposition of the same component into an alloy.

Keywords: electrocrystallization, eutectic type alloys, diffusion, depolarization

ВВЕДЕНИЕ

При электрохимическом осаждении сплавов из растворов электролитов происходит одновременный параллельный разряд ионов, по крайней мере, двух компонентов. Общая плотность тока этого процесса при некотором заданном (или установившемся) потенциале электрода равна сумме плотностей тока двух процессов, а именно восстановления металла А и металла В (обычно под А подразумевают металл с более положительным равновесным потенциалом, под В — с более отрицательным) до металлического состояния.

При этом общая плотность тока на каждом участке поверхности является суммой двух парциальных плотностей тока, а именно выделения металла А и выделения металла В. Эти две плотности тока почти всегда отличаются от соответствующих плотностей тока индивидуального выделения тех же металлов при том же потенциале, но на собственной подложке. Такое отличие вызвано как термодинамическими факторами (энтальпией и энтропией смешения при образовании сплава), так и кинетическими (изменением энергетического барьера переноса заряда при выделении на поверхности сплава по сравнению с индивидуальным металлом). С другой стороны, перенос ионов обоих металлов в растворе остается неизменным (для той же плотности тока выделения компонента в сплав).

Так обстоит дело, когда сплав представляет собой твердый раствор одного компонента в другом, их химическое соединение или аморфное вещество. Но ситуация изменяется при выделении сплава эвтектического типа (типа механической смеси), когда каждый индивидуальный металл выделяется только на собственной поверхности. Примерами таких сплавов являются Ag — Pb, Cu — Bi, Cu — Pb, Ag — Te, Ag — Bi, Pb — Sn. Более точно считать, что и в этом варианте могут выделяться не чистые компоненты, а твердые растворы, но обычно эти растворы являются сильно разбавленными, и в первом приближении их можно считать индивидуальными

компонентами. В этом случае плотность тока на любом однородном участке поверхности не является суммой парциальных плотностей тока, а остается индивидуальной плотностью тока компонента сплава — той же, что имеет место при осаждении соответствующего металла.

Дополнительно необходимо указать, что скорости выделения обоих металлов (выраженные в линейных единицах) в стационарном случае одинаковы, иначе нарушился бы фронт выделения сплошного гальванопокрытия в целом. В пересчете на плотность тока это можно выразить как

$$i_A/i_B = (z_B V_B)/(z_A V_A), \quad (1)$$

где i_i — плотности тока выделения компонентов, z_i — число электронов, переносимых в соответствующих процессах восстановления, V_i — мольные объемы компонентов. При одинаковых z (чаще всего 2) и близких V (обычно около $9 \text{ см}^3/\text{моль}$) $i_A \approx i_B$.

Отсюда следует факт, видимо, никем не отмеченный, что мольная (атомная) доля каждого компонента в сплаве должна быть пропорциональна плотности тока его **индивидуального** выделения при заданном (или установившемся) электродном потенциале. Это относится и к геометрической доле его участков на поверхности. Данный критерий можно было бы использовать для установления того, действительно ли сплав является механической смесью компонентов (наряду, например, с рентгеновскими и металлографическими исследованиями).

Однако это не совсем так, поскольку в рассматриваемом конкретном случае изменяется режим транспорта ионов к поверхности электрода из глубины раствора. Вследствие наличия отдельных участков, на которых происходят два разных процесса, вблизи поверхности в диффузионном слое возникают области, в которых плоская диффузия ионов каждого компонента сменяется полусферической, так как линии тока должны сходиться (сгущаться) к этим участкам. Другими словами, имеет место изменение

картины диффузии компонентов, которая во внешней части диффузионного слоя остается неизменной по сравнению с выделением индивидуальных металлов, но вблизи поверхности происходит сгущение диффузионных полей компонентов наподобие того, как это наблюдается при диффузии к матрице микроэлектродов или к отдельным зародышам новой фазы. Поэтому на первый взгляд можно было бы ожидать некоторого затруднения процессов переноса по сравнению с раздельным выделением компонентов, результатом чего станет некоторое увеличение диффузионного перенапряжения.

В действительности происходит обратное. Дело в том, что в идеальном случае можно представить себе цилиндрический перенос ионов к малому участку электрода из такого же участка за пределами диффузионного слоя; тогда процесс полностью идентичен разряду на всей поверхности. Но реально перенос имеет место от полной (а не частичной) внешней поверхности диффузионного слоя, и поэтому диффузионное торможение не возрастает, а уменьшается. Это сообщение было высказано нами в [1], а впервые, вероятно, этот фактор был отмечен еще в давней работе К.М. Горбуновой и П.Д. Данкова [2]. Правда, никаких подкрепляющих расчетов никем выполнено не было.

В связи с этим представляет интерес выяснить, насколько значимо снижение концентрационного перенапряжения, обусловленное данным фактором. Другими словами, насколько смещается парциальная поляризационная кривая компонента по сравнению с его индивидуальным выделением. Это и является предметом данного сообщения.

Необходимо добавить, что рассматриваемый эффект происходит на фоне ряда других изменений кинетики, связанных со сплавообразованием. Поэтому в чистом виде исследовать его довольно сложно. Тем не менее, мы планируем экспериментальные исследования в данном направлении, выбирая случаи, когда диффузионные явления окажутся достаточно значимыми.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим наиболее простой случай, когда скорость выделения компонента В является относительно низкой, и поэтому при установившемся режиме осаждения доля поверхности электрода, состоящая из этого металла, составляет некоторую величину $\theta \ll 1$, например, около

0.1 или меньше. В таком случае можно считать, что в целом режим разряда компонента А изменяется по сравнению с его индивидуальным выделением незначительно. В то же время диффузионный слой по компоненту В можно приближенно представить в виде суммы двух слоев: слоя 1 толщиной δ , в котором имеет место плоская диффузия из однородного объема раствора к электроду, и значительно более тонкого слоя 2, в котором имеет место указанное выше “сгущение” потока диффузии от полной поверхности к отдельным ее участкам. Мы предполагаем, что поверхностная доля В состоит из отдельных круглых участков со средним радиусом r .

Пусть объемная концентрация ионов металла В равна c_0 , их концентрация на границе слоев 1 и 2 составляет c_1 , а на поверхности электрода c_s . Тогда поток диффузии j в слое 1 равен

$$j_1 = D(c_0 - c_1) / \delta, \quad (2)$$

а в слое 2 приблизительно

$$j_2 = D(c_1 - c_s) / r, \quad (3)$$

где r – некоторый средний эффективный размер участка поверхности электрода, на котором происходит разряд ионов В. При этом D представляет собой коэффициент диффузии, исправленный на вклад миграционного потока (который пренебрежимо мал только при значительной концентрации фонового электролита). Таким образом, рассматривается весьма идеализированная схема электрода и приэлектродного слоя. Если на единице площади поверхности электрода находится N участков металла В, то имеет место очевидное выражение

$$r = (\theta / \pi N)^{1/2}, \quad (4)$$

так как $\pi r^2 N = \theta$.

В силу непрерывности потока $j_1 = j_2$, откуда можно выразить c_1 , и, подставив эту величину в любое из уравнений (2)–(3), получаем с учетом (4)

$$j = D \left[(c_0 - c_s)(\pi N \theta)^{1/2} \right] / \left[1 + \delta(\pi N \theta)^{1/2} \right] = D \left[(c_0 - c_s) \theta \right] / (r + \delta \theta). \quad (5)$$

Очевидно, что этот поток металла В найден в расчете на всю единичную поверхность.

В пересчете на плотность тока i (5) можно переписать как

$$i/DnF = \left[(c_0 - c_s)(\pi N\theta)^{1/2} \right] / \left[1 + \delta(\pi N\theta)^{1/2} \right] = \left[(c_0 - c_s)\theta \right] / (r + \delta\theta), \quad (6)$$

причем это плотность тока также в расчете на всю единичную поверхность. Реальная плотность тока выделения металла В на его участках будет выше в $1/\theta$ раз, т. е. составит

$$i_\theta = DnF \left[(c_0 - c_s) \right] / (r + \delta\theta). \quad (7)$$

Обычное уравнение для диффузионного тока к плоской поверхности при выделении индивидуального компонента это

$$i = DnF \left[(c_0 - c_s) \right] / \delta, \quad (8)$$

но в данном случае в знаменателе правой части этого уравнения должна стоять величина, большая, чем δ , поскольку этой буквой мы обозначили толщину не всего диффузионного слоя, а лишь часть, соответствующую плоской диффузии. Толщина второй части по меньшей мере равна r , поэтому более точным выражением будет

$$i = DnF \left[(c_0 - c_s) \right] / (r + \delta). \quad (9)$$

Сравнение этого выражения с (7) показывает, что плотность тока при выделении металла на отдельных участках в диффузионном режиме изменилась по сравнению с его выделением на всей поверхности в соотношении i_θ/i , равном

$$K = (r + \delta) / (r + \delta\theta). \quad (10)$$

При этом $\theta < 1$, следовательно, всегда имеет место увеличение плотности тока В при его совместном выделении с А в виде механической смеси зерен.

Электроосажденные сплавы эвтектического типа, как правило, имеют размеры зерен $2r$ порядка 1 мкм. В то же время толщина диффузионного слоя δ сильно зависит от гидродинамических условий. При естественной конвекции толщина диффузионного слоя превышает 100 мкм, и только при интенсивном перемешивании может составить 10 мкм и менее.

Следовательно, возрастание плотности тока должно быть довольно значительным, в пределе достигая θ^{-1} . Качественно такое возрастание объясняется тем, что полный диффузионный поток, который на границе диффузионного слоя охватывает всю поверхность, в итоге приходится на малую долю поверхности. Поэтому, хотя плотность тока в пересчете на всю поверхность, найденная по уравнению (6), снижается вследствие дополнительных диффузионных затруднений, ее реальная *локальная* величина повышается.

Хотя в приведенном расчете учитывалась только диффузионная кинетика, он имеет общее значение как для чисто диффузионного контроля, так и для смешанного. Оценим теперь величину изменения потенциала при выделении компонента В по сравнению с его индивидуальным выделением с той же плотностью тока. Для случая смешанной кинетики воспользуемся известным уравнением

$$i^{-1} = i_k^{-1} + i_d^{-1}, \quad (11)$$

в котором i представляет собой наблюдаемую локальную плотность тока, i_k — это кинетический ток при том же потенциале (т. е., величина плотности тока в отсутствие диффузионных ограничений), а i_d — предельный диффузионный ток при тех же гидродинамических условиях.

Заметим, кроме того, что рассмотренный выше эффект возрастания диффузионного потока формально равносильно увеличению коэффициента диффузии в отношении $K = (r + \delta) / (r + \delta\theta)$, и, значит, в том же отношении возрастет предельный диффузионный ток.

В силу (11), подставив $i_k = i_0 \exp(-\alpha n F \eta / RT)$, где η — полное катодное перенапряжение, получаем после элементарных преобразований

$$\eta = (RT / \alpha n F) \ln \left\{ i \cdot i_d / [i_0 (i_d - i)] \right\}. \quad (12)$$

Это довольно общая формула для вычисления полного перенапряжения для заданной плотности тока i при известных величинах предельной плотности тока и плотности тока обмена.

Величина перенапряжения, изменившаяся при той же плотности тока вследствие осаждения на отдельные участки сплава, составит при этом

$$\eta_\theta = (RT / \alpha n F) \ln \left[i \cdot K i_d / i_0 (K i_d - i) \right]. \quad (13)$$

Искомая разность перенапряжений, т. е. величина кажущейся деполяризации при выделении компонента В в сплав, составит

$$\eta - \eta_0 = \Delta\eta = (RT / \alpha n F) \ln[(Ki_d - i) / (i_d - i)] \quad (14)$$

При низкой плотности тока, т. е. $i \ll i_d$, это составит

$$\Delta\eta = (RT / \alpha n F) \ln K,$$

а при $i = i_d/2$, что близко к реальной рабочей плотности тока,

$$\Delta\eta = (RT / \alpha n F) (\ln K + \ln 2).$$

Если, например, доля компонента В составляет $\theta \approx 0.1$, то при мелких зернах $K \approx 10$, и тогда при $\alpha = 0.5$, $n = 2$ и температуре 298 К искомая деполяризация составит соответственно примерно 0.06 В в области низких плотностей тока и 0.075 В при $i = i_d/2$. На столько будет смещена в положительном направлении парциальная поляризационная кривая выделения компонента В по сравнению с его индивидуальным выделением. Эти величины имеют тот же порядок, что и смещение поляризационных кривых компонентов вследствие кинетических и термодинамических причин. Что касается компонента А, но в рассматриваемом случае кинетика его осаждения почти не изменится.

В публикации [3] имеются данные о перенапряжении выделения олова (в данном случае электроотрицательного компонента) при электроосаждении его эвтектического сплава со свинцом

из пирофосфатного раствора в сравнении с индивидуальным выделением олова из аналогичного раствора, не содержащего свинца. Хотя на представленном рисунке вычисленная величина перенапряжения в случае сплава является более высокой, следует иметь в виду, что авторы ошибочно относили выделение олова **ко всей поверхности катода**, а не к поверхности зерен олова, где реально происходил процесс его осаждения. Пересчет данных с учетом этого фактора показывает, что на самом деле перенапряжение снижалось примерно на 0.05–0.1 В; к сожалению, более точно найти величину деполяризации не удастся вследствие малого количества точек на приведенном в [3] рисунке.

Развитый подход позволяет рассмотреть и более сложные случаи выделения сплавов эвтектического типа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург, Ю. Д. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. М.: Янус-К, 1997. С. 293. [Gamburg, Yu. D., *Electrochemical crystallization of metals and alloys* (in Russian), Moscow: Yanus-K, 1994, p. 293.]
2. Горбунова, К. М., Данков, П. Д. *Труды 3-го Совещания по электрохимии*, М.: АН СССР, 1953. С. 222. [Gorbunova, K. M. and Dankov, P. D., in: *Transactions of the 3th conference on electrochemistry* (in Russian), Moscow, Acad. Sci., 1953, p. 222.]
3. Rama Char, *Metaloberfläche*, 1962, Bd 16, S. 70.

УДК 544.653.3

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГРАФЕН-ФОСФОРЕНОВЫХ СТРУКТУР, ДЕКОРИРОВАННЫХ АТОМАМИ КОБАЛЬТА

© 2024 г. Р. А. Манжос^а, *, Н. С. Комарова^а, А. С. Коткин^а,

В. К. Кочергин^а, Т. Р. Приходченко^а, А. Г. Кривенко^а

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

*e-mail: rmanzhos@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.06.2023 г.

После доработки 29.07.2023 г.

Принята к публикации 21.08.2023 г.

Методом плазмозлектрохимического расщепления графита синтезированы допированные атомами азота малослойные графеновые структуры, которые использовали для приготовления композитов с фосфореновыми структурами, полученными в результате ультразвукового расщепления пористого электрода из черного фосфора с предварительно осажденным на него кобальтом. Исследована каталитическая активность в реакции выделения водорода малослойных графеновых и фосфореновых структур, а также их смесей и показано, что смешение рассматриваемых материалов позволяет получить наиболее активный катализатор реакции выделения водорода.

Ключевые слова: электрохимическое расщепление графита, электролизная плазма, малослойные графеновые структуры, электроосаждение кобальта, фосфорен, нанокompозит, реакция выделения водорода

DOI: 10.31857/S0424857024020069, EDN: RFIFKB

PRODUCTION AND ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF GRAPHENE-PHOSPHORENE STRUCTURES DECORATED WITH COBALT ATOMS

© 2024 R. A. Manzhos^a, *, N. S. Komarova^a, A. S. Kotkin^a,

V. K. Kochergin^a, T. R. Prihodchenko^a, A. G. Krivenko^a

^aFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia

*e-mail: rmanzhos@yandex.ru

Nitrogen-doped few-layer graphene structures were synthesized by the plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite and were used to prepare composites with phosphorene structures obtained as a result of ultrasonic exfoliation of a black phosphorus porous electrode with cobalt preliminarily deposited on it. The catalytic activity towards hydrogen evolution reaction of few-layer graphene and phosphorene structures, as well as their mixtures was studied, and mixed electrocatalysts was shown to demonstrate the highest activity towards hydrogen evolution reaction.

Keywords: electrochemical exfoliation of graphite, electrolytic plasma, few-layer graphene structures, cobalt electrodeposition, phosphorene, nanocomposite, hydrogen evolution reaction

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием “зеленой” энергетики большое внимание научного сообщества привлечено к водороду, как самому экологически

чистому виду топлива, которое в перспективе позволит заменить ископаемое горючее [1, 2]. Также водород используется как сырье в различных химических производствах, например

синтезе аммиака, для очистки металлов, а также при производстве полупроводников [3]. Следует отметить, что в последнем случае необходим водород высокой чистоты, которую можно достичь только при использовании электролиза воды. В этом случае реакция выделения водорода (РВВ) требует экономичных и эффективных электрокатализаторов для повышения энергоэффективности [4–6]. Поиск новых катализаторов РВВ, не содержащих металлов платиновой группы, является актуальной задачей, одним из новых подходов к решению которой, по мнению многих исследователей, может стать использование фосфореновых структур (ФС) [7, 8]. Фосфорен является монослойной формой черного фосфора (ЧФ) и представляет из себя “гофрированный” лист, состоящий из двухслойных шестичленных колец, которые за счет sp^3 -гибридизации выглядят в вертикальной проекции как сотовые графеноподобные структуры, которые в кристалле ЧФ удерживаются за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. Однако большинство авторов указывают и на существенный недостаток ФС как электродного материала — низкую устойчивость к кислороду воздуха и парам воды, приводящую к изменению состава и структуры и, как следствие, деградации электронных свойств. Для повышения эксплуатационных характеристик и каталитической активности ФС был предложен ряд способов: легирование ФС при измельчении в шаровой мельнице ЧФ с добавлением мочевины [9] и сочетание фосфорена с другими активными материалами [10, 11], такими как MoS_2 и Ni_2P . В этих работах значительное увеличение каталитической активности в РВВ объяснялось не увеличением числа активных центров, а увеличением плотности носителей заряда в фосфорене на три порядка при его модификации. В [12] реализован традиционный путь повышения каталитической активности путем декорирования фосфорена наночастицами благородных металлов, таких как Pt, Ag и Au; в результате была продемонстрирована более высокая активность по сравнению с наночастицами этих металлов, находящихся на углеродной подложке. Также предпринимаются попытки использования и переходных металлов для увеличения каталитической активности фосфорена в РВВ [13]. В данной работе было проведено электрохимическое осаждение кобальта на поверхность пористого ЧФ-электрода, который впоследствии расщепляли с использованием мощного ультразвукового

воздействия с целью получения суспензий фосфореновых структур, декорированных атомами кобальта (Со-ФС). Суспензии малослойных графеновых структур, допированных атомами азота (N-МГС), полученные методом плазмoeлектрохимического расщепления графита, были использованы для приготовления смесевых композиций с Со-ФС. Наряду с этим исследована каталитическая активность в РВВ малослойных графеновых и фосфореновых структур, а также их смесей. Показано, что смешение рассматриваемых материалов позволяет получить наиболее активный катализатор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $NaNO_3$ (“х. ч.”), меламин (“х. ч.”), графит марки ГР-280, красный фосфор (“ос. ч.”), диметилформамид (ДМФА) (“ч.”), $(C_4H_9)_4NPF_6$ (98%, Aldrich), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (“ос. ч.”).

Допированные атомами азота малослойные графеновые структуры получали методом плазмoeлектрохимического расщепления графита в растворе 1 М $NaNO_3$ + 0.01 М меламин в результате подачи на электроды импульсов напряжения чередующейся полярности амплитудой 300–180 В с субмикросекундным временем нарастания [14]. Подробное описание установки и основных физических и химических процессов, характерных для синтеза N-МГС при расщеплении графита под действием электролизной плазмы, приведены в [15–17]. Синтезированные N-МГС отделяли от электролита в результате нескольких этапов центрифугирования и декантации. Порошок ЧФ получали сольвотермальным методом по технологии, близкой к описанной в [18]. Далее в результате прессования формировали из него ЧФ-электрод, имевший ярко выраженную пористую структуру. Осаждение кобальта на ЧФ-электрод проводили в растворе 0.025 М $(C_4H_9)_4NPF_6$ + 0.005 М $CoCl_2$ в ДМФА [13] в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата Elins P-30S (Elins, Россия) при потенциале –2 В в течение 90 мин (электрод сравнения — Ag/AgCl, вспомогательный электрод — пластина стеклогуглерода (СУ)). Затем электрод по известной методике получения дисперсии ФС расщепляли в ДМФА с помощью мощного ультразвукового воздействия в течение 2 ч при охлаждении растворителя в ледяной бане и продувке аргоном [19]. Полученные дисперсии N-МГС и Со-ФС смешивали

в различных пропорциях для приготовления композитного катализатора.

Образцы для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) готовили путем покапельного нанесения на поверхность проводящей подложки предварительно обработанной ультразвуком суспензии композита и последующей сушки на воздухе при комнатной температуре. Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). РФЭ-спектры получали с помощью прибора Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия) с использованием $MgK\alpha$ излучения (1253.6 эВ). Исследованная площадь составляла 300–700 μm^2 , а информационная глубина ~ 1 –2 нм.

Каталитическую активность N-МГС, Co-ФС и смесевых композитных катализаторов, содержащих различные количества Co-ФС и N-МГС, в РВВ оценивали в растворе 0.1 М КОН методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в трехэлектродной ячейке на установке с вращающимся дисковым электродом RRDE-3A (ALS Co., Ltd., Япония) с использованием потенциостата Elins P-20X (Elins, Россия). Рабочим электродом служил СУ-диск диаметром 3 мм, запрессованный в полимер PEEK, на поверхность которого наносился катализатор, вспомогательным электродом – платиновая проволока, электродом сравнения – Ag/AgCl (насыщ. KCl) электрод, все величины потенциалов (E) пересчитаны и приведены в шкале обратимого водородного электрода (о.в.э.). Способ

приготовления рабочих электродов на основе полученных материалов не отличался от описанного в [20]. На электрод наносили 7 μl водной суспензии катализатора, содержащей различные количества исследуемого материала и 0.1 мас. % полимера Нафион, и сушили при комнатной температуре. Концентрацию катализатора в суспензии выбирали такой, чтобы загрузка материала на электроде была 0.1, 0.2 и 0.4 mg/cm^2 в случае N-МГС (1, 2 и 4 mg/ml , соответственно) и 0.09 mg/cm^2 (0.9 mg/ml) для Co-ФС. Смесевые композитные катализаторы готовили путем смешения суспензий Co-ФС (1 mg/ml) и N-МГС (10 mg/ml), взятых в соотношениях 8 : 1, 7 : 2 и 5 : 4, в результате чего содержание Co-ФС и N-МГС в активном слое на электроде составило 0.08 и 0.1 mg/cm^2 , 0.07 и 0.2 mg/cm^2 , 0.05 и 0.4 mg/cm^2 , соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения N-МГС и Co-ФС. Из рис. 1а видно, что N-МГС представляют собой графеноподобные структуры с характерными латеральными размерами в пределах от 0.02 до 0.20 μm . Как было показано в [14], толщина N-МГС составляет 2–3 нм (7–10 графеновых слоев). В случае Co-ФС на изображении можно выделить фосфореновые структуры (рис. 1б), поверхность которых частично декорирована агломератами атомов кобальта.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (табл. 1) использование меламина в качестве добавки к раствору для расщепления графита позволило получить МГС с высокой степенью допирования атомами

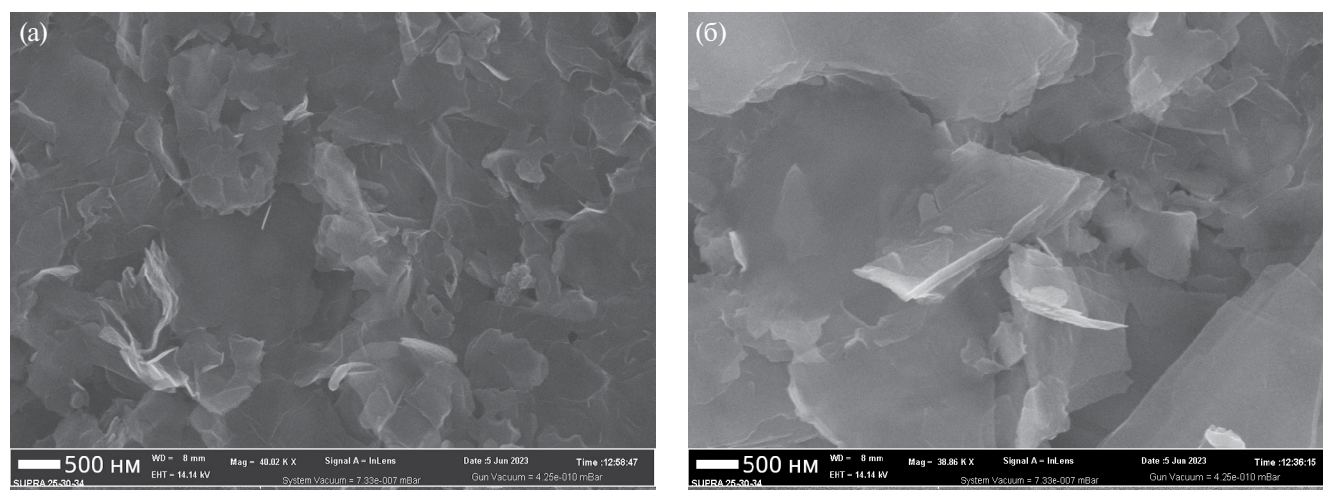


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов N-МГС (а) и Co-ФС (б).

азота (до 8.5 ат. %). Также из данных анализа следует, что осаждение кобальта на поверхность ЧФ-электрода, предвещающее его расщепление, способствовало образованию фосфореновых структур, декорированных атомами кобальта (~0.6 ат. % Co). Не очень значительное содержание Co на поверхности ФС (см. рис. 1б и табл. 1), по-видимому, обусловлено сравнительно мягким способом его нанесения. Следует обратить внимание, что полученные Со-фосфореновые структуры содержат кроме фосфора и кобальта углерод, азот, кислород и небольшое количество фтора, что обусловлено проведением осаждения кобальта в растворе ДМФА, содержащем соль $(C_4H_9)_4NPF_6$. На рис. 2 приведен Р 2p-спектр высокого разрешения образца Со-ФС. Разложение спектра Р 2p на составляющие позволяет выделить два пика при 129.4 и 130.2 эВ, которые соответствуют состояниям элементного фосфора $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ соответственно [13, 21]. Также на спектре присутствует пик при 133.6 эВ, соответствующий фосфору в окисленном состоянии. К сожалению, малые количества кобальта в образце Со-ФС не позволили получить спектр высокого разрешения Со 2p. Опираясь на результаты, представленные в [13], можно предположить, что кобальт находится как в металлическом, так и окисленном виде, что характерно для допированных атомами металлов материалов, см. [13] и цитируемую там литературу.

Кинетика реакции выделения водорода для N-МГС, Со-ФС и смесевых катализаторов Со-ФС/N-МГС была исследована методом вращающегося дискового электрода. Для всех катализаторов на вольтамперограммах, приведенных на рис. 3, наблюдался рост тока выделения водорода по мере катодной развертки потенциала. Из рисунка видно, что каталитическая активность N-МГС (кривые 2–2'') заметно превышает таковую для СУ (кривая 1) и заключается в существенном уменьшении перенапряжения РВВ (η), которое практически не зависит от загрузки материала на электроде ($\eta \approx 0.63$ В при плотности тока 10 мА/см², ср. $\eta \approx 1.06$ В для стеклоуглерода). В то же время активность Со-ФС (кривая 3) оказывается заметно выше, чем у N-МГС и характеризуется величиной $\eta \approx 0.53$ В. Неожиданным фактом, обнаруженным в данной работе, является заметное уменьшение перенапряжения выделения водорода по сравнению с исходными Со-ФС при небольших концентрациях N-МГС в смесевом композите, что однозначно свидетельствует о наличии синергетического эффекта

Таблица 1. Содержание элементов в поверхностном слое образцов N-МГС и Со-ФС по данным РФЭС

Образец	C, ат.%	O, ат.%	N, ат.%	F, ат.%	P, ат.%	Co, ат.%
N-МГС	68.7	22.8	8.5	—	—	—
Со-ФС	25.9	32.6	2.7	3.5	34.7	0.6

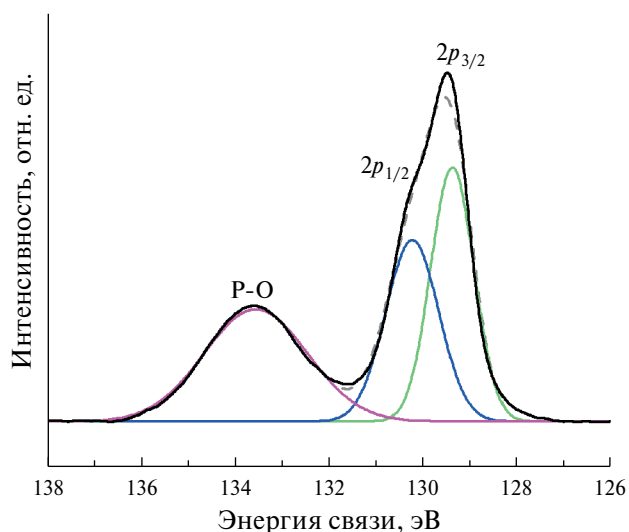


Рис. 2. Р 2p-спектр высокого разрешения образца Со-ФС.

при смешении в определенной пропорции дисперсий Со-ФС с N-МГС. Минимальные значения $\eta \approx 0.46$ В наблюдаются для смеси Со-ФС/N-МГС(8 : 1) (кривая 4), при этом для более концентрированных по N-МГС смесевых составов регистрируется заметное увеличение η , приближающееся к значению, характерному для исходных N-МГС (кривые 5, 6). Последнее указывает на недостаточное число активных центров РВВ, связанных с Со-фосфореновыми структурами, по сравнению с их количеством на допированных азотом графеновых структурах, что приводит к практически полному переключению реакции выделения водорода на эти центры. На врезке к рис. 3 приведены тафелевские зависимости для всех рассмотренных образцов. Наклон представленных прямых составляет 90–100 мВ/дек для N-МГС и 70 мВ/дек для Со-ФС. По мере увеличения содержания малослойных графеновых структур в смесевом катализаторе тафелевский наклон увеличивается от 70 мВ/дек для смеси 8 : 1 до 75 и 100 мВ/дек для смесей 7 : 2

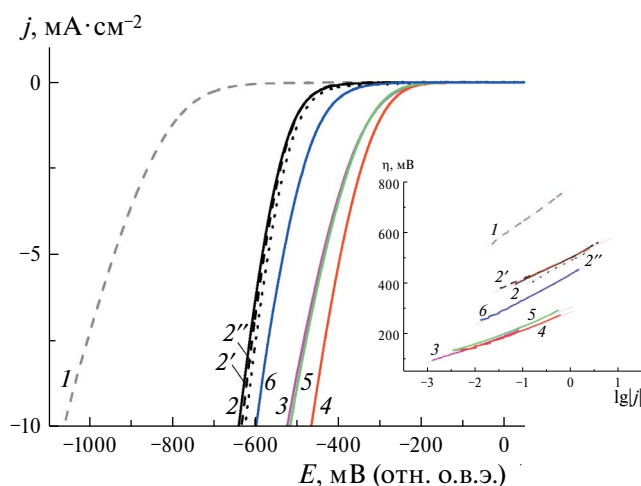


Рис. 3. Реакция выделения водорода на исходном стеклогуглероде (1), N-МГС с различной загрузкой, мг/см²: 0.1 – 2, 0.2 – 2', 0.4 – 2'', Co-ФС (3) и смесевых композитах с различным соотношением исходных суспензий Co-ФС и N-МГС: 8 : 1 – 4, 7 : 2 – 5, 5 : 4 – 6. На врезке приведены соответствующие тафелевские зависимости.

и 5 : 4, соответственно. Таким образом, с уменьшением содержания фосфореновых структур в смесевом катализаторе, его активность падает и приближается к таковой для N-МГС. Важно отметить, что все исследованные катализаторы демонстрируют достаточную стабильность характеристик в течение 1000 циклов развертки потенциала в интервале от 0 до –600 мВ. Что касается природы синергетического эффекта, то ее установление является предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, осаждение кобальта в растворе 0.025 М (C₄H₉)₄NPF₆ + 0.005 М CoCl₂ в ДМФА на ЧФ-электрод с последующим его расщеплением с помощью ультразвука позволяет получить фосфореновые структуры, декорированные атомами Co. Показано, что и фосфореновые структуры, модифицированные атомами Co, и N-МГС обладают заметной каталитической активностью в реакции выделения водорода. В то же время при смешении Co-ФС с небольшим количеством N-МГС наблюдается синергетический эффект, заключающийся в увеличении каталитической активности смесового композита по сравнению с каждым из его компонентов по отдельности. При варьировании соотношения Co-ФС и N-МГС установлено,

что наибольшей каталитической активностью в РВВ обладает смесевой катализатор, полученный в результате смешения суспензий Co-ФС и N-МГС в пропорции 8 : 1.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-23-00774) с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bockris, J.O'.M., The hydrogen economy: Its history, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 2579.
2. Pudukudy, M., Yaakob, Z., Mohammad, M., Narayanan, B., and Sopian, K., Renewable hydrogen economy in Asia – Opportunities and challenges: An overview, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2014, vol. 30, p. 743.
3. Miyazaki, J., Kajiyama, T., Matsumoto, K., Fujiwarat, H., and Yatabe, M., Ultra high purity hydrogen gas supply system with liquid hydrogen, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 1996, vol. 21, p. 335.
4. Zhao, G., Rui, K., Dou, S.X., and Sun, W., Heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction: A review, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, vol. 28, p. 1803291.
5. Chen, Y., Wang, X., Lao, M., Rui, K., Zheng, X., Yu, H., Ma, J., Dou, S.X., and Sun, W., Electrocatalytically inactive SnS₂ promotes water adsorption/dissociation on molybdenum dichalcogenides for accelerated alkaline hydrogen evolution, *Nano Energy*, 2019, vol. 64, p. 103918.
6. Lao, M., Rui, K., Zhao, G., Cui, P., Zheng, X., Dou, S.X., and Sun, W., Platinum/nickel bicarbonate heterostructures towards accelerated hydrogen evolution under alkaline conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, vol. 58, p. 5432.
7. He, L., Lian, P., Zhu, Y., Lu, Q., Wang, C., and Mei, Y., Review on applications of black phosphorus in catalysis, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2019, vol. 19, p. 5361.
8. Dinh, K.N., Zhang, Y., Zhu, J., and Sun, W., Phosphorene-based electrocatalysts, *Chem. Europ. J.*, 2020, vol. 26, p. 6437.
9. Shao, L., Sun, H., Miao, L., Chen, X., Han, M., Sun, J., and Chen, J., Facile preparation of NH₂-functionalized black phosphorene for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 2494.

10. Luo, Z.-Z., Zhang, Y., Zhang, C., Tan, H.T., Li, Z., Abutaha, A., and Yan, Q., Multifunctional 0D-2D Ni₂P nanocrystals-black phosphorus heterostructure, *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 7, p. 1601285.
11. Batmunkh, M., Bat-Erdene, M., and Shapter, J.G., Phosphorene and phosphorene-based materials – Prospects for future applications, *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 8586.
12. Peng, Y., Lu, B., Wang, N., Lu, J.E., Li, C., Ping, Y., and Chen, S., Oxygen reduction reaction catalyzed by black phosphorus-supported metal nanoparticles: Impacts of interfacial charge transfer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 24707.
13. Liu, D., Wang, J., Lu, J., Ma, C., Huang, H., Wang, Z., Wu, L., Liu, Q., Jin, S., Chu, P.K., and Yu, X.-F., Direct synthesis of metal-doped phosphorene with enhanced electrocatalytic hydrogen evolution, *Small Methods*, 2019, vol. 3, p. 1900083.
14. Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., Khodos, I.I., and Krivenko, A.G., One-step synthesis of nitrogen-doped few-layer graphene structures decorated with Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ nanoparticles for highly efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction, *Mendelev Commun.*, 2022, vol. 32, p. 494.
15. Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Piven, N.P., and Manzhos, A.P., Production of few-layer graphene structures in different modes of electrochemical exfoliation of graphite by voltage pulses, *Instrum. Sci. Technol.*, 2019, vol. 47, p. 535.
16. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Кочергин, В.К., Малков, Г.В., Тарасов, А.Е., Пивень, Н.П. Плазмоэлектрохимический синтез малослойных графеновых структур для модификации эпоксидного связующего. *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. С. 243. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Kochergin, V.K., Malkov, G.V., Tarasov, A.E., and Piven, N.P., Plasma electrochemical synthesis of few-layer graphene structures for modification of epoxy binder, *High Energy Chem.*, 2019, vol. 53, p. 254.]
17. Belkin, P.N. and Kusmanov, S.A., Plasma electrolytic hardening of steels: Review, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 531.
18. Wang, Y., He, M., Ma, S., Yang, C., Yu, M., Yin, G., and Zuo, P., Low-temperature solution synthesis of black phosphorus from red phosphorus: Crystallization mechanism and lithium ion battery applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, vol. 11, p. 2708.
19. Wang, R., Zhang, M., Ge, L., Zhang, B., Zhou, J., Liu, S., and Jiao, T., Facile preparation of black phosphorus-based rGO-BP-Pd composite hydrogels with enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol performances for wastewater treatment, *J. Mol. Liq.*, 2020, vol. 310, p. 113083.
20. Vasiliev, V.P., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., Oxygen reduction reaction at few-layer graphene structures obtained via plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 851, p. 113440.
21. Liang, T., Liu, Y., Zhang, P., Liu, C., Ma, F., Yan, Q., and Dai, Z., Interface and valence modulation on scalable phosphorene/phosphide lamellae for efficient water electrolysis, *J. Chem. Eng.*, 2020, vol. 395, p. 124976.