

Научная статья

УДК 544.653.3

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-101-108>

Активация угольного электрода соединениями цинка

Сергей Павлович Шавкунов, Ирина Петровна Сидорова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Исследован процесс катодной поляризации угольного электрода в водном растворе хлорида цинка с концентрацией 0,5 ммоль/л в интервале потенциалов от равновесного до $-1,6$ В. Было установлено, что в этой области происходит стадийное восстановление ионов цинка. В первоначальный момент после завершения поляризации потенциал угольного электрода составил $-1,2$ В, в дальнейшем он возрастает до $0,8$ В при условии стабилизации в растворе электролита и до $1,0$ В при выдержке электрода на воздухе в течение 15 мин после поляризации (затем его возвращали в водный раствор электролита, где происходило увеличение потенциала). Для объяснения явления сдвига потенциала была предложена схема реакций, где одной из стадий является образование на поверхности рабочего электрода пероксида цинка. Модифицированный цинком угольный электрод в ходе дальнейших исследований показал хорошую воспроизводимость электрохимических свойств, которые доказываются циклическими вольтамперными характеристиками катодных и анодных процессов.

Ключевые слова: цинкование, пероксид цинка, угольный электрод; гибридный суперконденсатор.

Для цитирования: Шавкунов С.П., Сидорова И.П. Активация угольного электрода соединениями цинка // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 2. С. 101–108. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-101-108>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-101-108>

Activation of carbon electrode with zinc compounds

Sergey P. Shavkunov, Irina P. Sidorova

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The process of cathodic polarization of a carbon electrode in an aqueous solution of zinc chloride with a concentration of 0,5 mmol/l in the potential range from equilibrium to $-1,6$ V was studied. It was found that staged reduction of zinc ions occurs in this region. At the initial moment after the completion of polarization, the potential of the carbon electrode was $-1,2$ V, later it increased to $0,8$ V under the condition of stabilization in the electrolyte solution, and up to 1 V when the electrode was exposed to air for 15 min after polarization (then it was returned to aqueous electrolyte solution, where the potential increase occurred). To explain the potential shift phenomenon, a reaction scheme was proposed, where one of the stages is the formation of zinc peroxide on the surface of the working electrode. The carbon electrode modified with zinc in the course of further studies showed good reproducibility of electrochemical properties, which are proved by the cyclic current-voltage characteristics of cathodic and anode processes.

Key words: zinc-plating, zinc peroxide, carbon electrode; hybrid supercapacitor

For citation: Shavkunov, S.P. and Sidorova, I.P. (2023) “Activation of carbon electrode with zinc compounds”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 101–108. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-101-108>.



Современный мир требует недорогих, экологически чистых накопителей энергии, которые могли бы работать намного дольше своих предшественников [1, 2]. Существующие источники энергии делятся на два типа – это возобновляемые и невозобновляемые, которые можно различить на основе их переработки. В связи с растущими опасениями по поводу загрязнения окружающей среды [1, 3, 4] следует большее внимание уделять возобновляемым источникам энергии вместо ископаемых, так как чрезмерное сжигание топлива [5–7] вызывает беспокойство у общества по поводу энергетических и экологических проблем. Однако возобновляемые источники энергии, такие как солнечная энергия, энергия ветра и приливов/отливов являются прерывистыми, то есть носят непостоянный характер. Исходя из этого, технология эффективного хранения и использования электроэнергии являются актуальной темой исследований.

Перспективы исследований электрохимических накопителей энергии резко изменились из-за быстрого роста использования ископаемых энергетических ресурсов и негативного воздействия на окружающую среду. Традиционные накопители энергии в основном представлены аккумуляторами и суперконденсаторами, которые выступают в качестве доминирующих систем накопления энергии и характеризуются высокой плотностью энергии и большими диапазонами мощностей [4]. За последние тридцать лет литий-ионные аккумуляторы привлекли к себе большее внимание и стали приоритетным источником энергии на рынке. Однако запасы лития в природе малы [2–4], а потенциальная опасность воспламенения органического электролита велика, что приводит к увеличению

цены на литий-ионный аккумулятор и низкой безопасности в ходе его эксплуатации.

Поэтому важно разработать материалы, которые являлись бы дешевыми и распространенными, а используемый электролит был безопасен. В связи с этим исследователи [8–10] обратили внимание на батареи, содержащие в своем составе дешевые элементы, такие как Na, K, Mg, Ca, Zn и Al, но при работе с Na, K, Mg и Ca [11] все еще нужны органические электролиты. С другой стороны, при работе с таким металлом, как цинк [12], при создании накопителей энергии используется водный раствор электролита, что делает конечный продукт безопаснее.

По сравнению с литий-ионными аккумуляторами, основанными на окислительно-восстановительных реакциях для хранения заряда, суперконденсаторы накапливают энергию за счет процесса адсорбции/десорбции ионов на границе раздела электрод/электролит [13]. В связи с тем, что они обладают возможностью быстрого заряда и разряда, надежной циклической стабильностью и хорошей безопасностью, они привлекли внимание ученых [14]. Однако относительно низкая плотность энергии (обычно $5\text{--}10 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$) серьезно препятствует широкому применению суперконденсаторов.

Принимая во внимание данные аспекты [4, 15], создание гибридного суперконденсатора, состоящего из электрода конденсатора и электрода аккумуляторного типа, могло бы объединить достоинства суперконденсаторов и аккумуляторов и, таким образом, хорошо зарекомендовало бы себя как эффективный подход к достижению высокой плотности энергии без потери плотности мощности и срока службы [16–19]. Гибридный суперконденсатор [1]

сконструирован с использованием проводящего полимера или же оксида металла в качестве положительного электрода, известного как анод, и активированного угля в качестве отрицательного электрода, известного как катод.

Целью исследования является процесс подготовки угольного электрода, который будет выступать катодом в гибридном суперконденсаторе.

Объекты и методы исследования

В проведенных исследованиях использовалась трехэлектродная электрохимическая ячейка, где рабочим электродом являлся цилиндрический угольный электрод высокой степени чистоты, электродом сравнения служил хлорид-серебряный. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый сетчатый цилиндр, площадь которого равнялась примерно 100 см^2 , такая площадь обеспечивает возможность надежной оценки электрохимических параметров рабочего электрода. Электролитами послужили водные растворы хлорида цинка с концентрациями 0,5 и 50 ммоль/л.

Исследование кинетики электродных процессов проводились с использованием универсального автоматизированного прибора для электрохимических исследований марки «Solartron-1280C».

Экспериментальная часть

Перед нанесением цинка применяли метод хронопотенциометрии для стабилизации потенциала на границе «угольный электрод – электролит», далее снимали потенциодинамическую кривую в катодной области со скоростью 1 мВ/с.

При исследовании оцинкованного угольного электрода были использованы электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС), снятие

циклических вольтамперограмм (ЦВА) и ЭИС для фиксирования изменений на поверхности рабочего электрода. Интервал потенциалов для вольтамперных измерений изменяли в зависимости от условий эксперимента для определения области идеальной поляризуемости (область без побочных окислительно-восстановительных процессов), скорость развертки потенциала установили равной 5 мВ/с. Измерение импеданса производили в области высоких и средних частот (от 20000 до 0,1 Гц) при амплитуде переменного сигнала 10 мВ в режиме правильно разомкнутой цепи. Полученную частотную зависимость составляющих импеданса системы при изучении электрохимических процессов, протекающие на разделе поверхности фаз раствор/электрод, моделировали с помощью эквивалентной схемы, содержащей последовательно соединенные сопротивление и элемент постоянной фазы.

Результаты и обсуждение

Эксперимент начинали с получения хронопотенциограммы, основываясь на результатах которой можно сказать, что начальный потенциал угольного электрода в среднем равен $-0,25 \text{ В}$, затем происходит его увеличение и стабилизация (рис. 1). Затем получали потенциодинамическую кривую в катодной области в интервале от равновесного до $-1,6 \text{ В}$ (рис. 2).

В ходе проведения катодной поляризации угольного электрода нами было подтверждено, что ионизация атомов цинка протекает путем последовательных двух одноэлектронных стадий [20], что характеризуется на кривой предельными токами при потенциалах $-0,43 \text{ В}$ и $-1,43 \text{ В}$. Стоит отметить, что после потенциала $-1,55 \text{ В}$ начинает выделяться водород на уголь-

ном электроде и дальнейшее проведение поляризации следует прекратить.

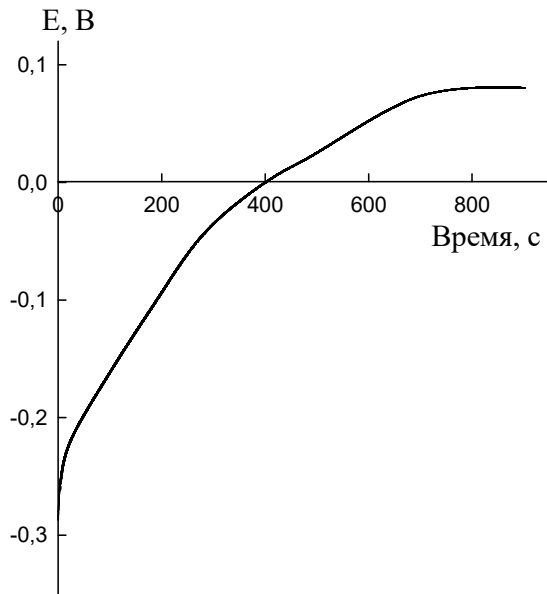


Рис.1. Хронопотенциограмма исходного угольного электрода в 0,5 ммоль/л водном растворе хлорида цинка

После завершения поляризации потенциал угольного электрода равен $-1,2$ В. Затем потенциал смещается в анодную область, достигая значения $0,8$ В при условии, что стабилизация потенциала происходит в растворе электролита.

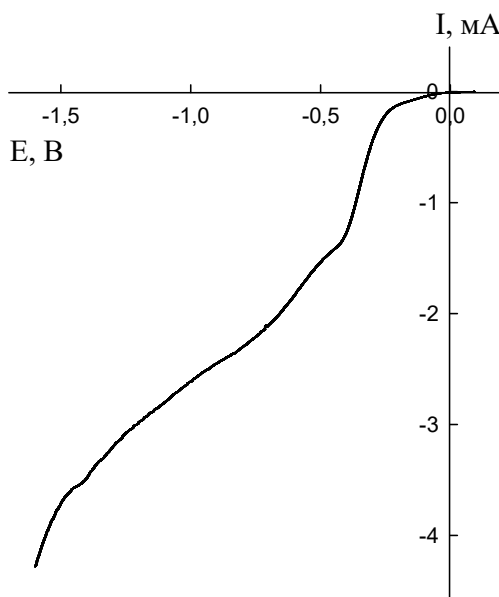
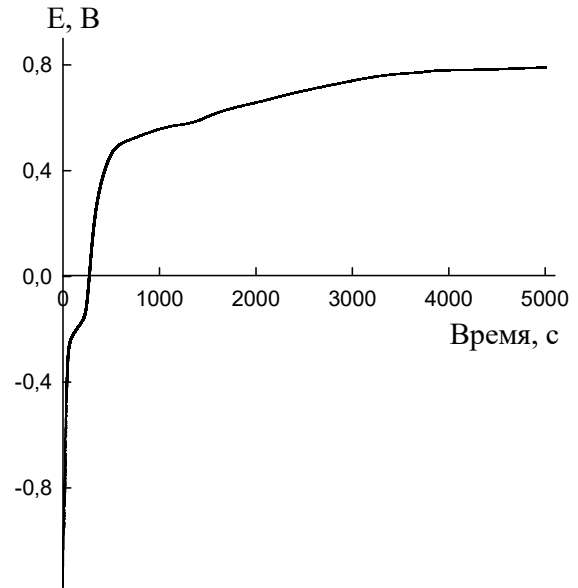
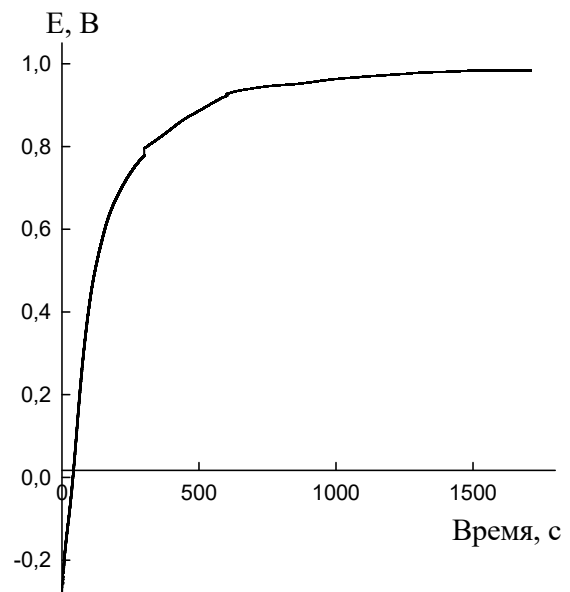


Рис. 2. Катодная поляризационная кривая для угольного электрода в 0,5 ммоль/л водном растворе хлорида цинка

Если же после поляризации угольный электрод поместить на воздух в течение 15 мин, то увеличение его потенциала после погружения в электролит достигает $1,0$ В (рис. 3).



а



б

Рис. 3. Хронопотенциограммы угольного электрода, покрытого цинком после поляризации: (а) в растворе и (б) после выдержки на воздухе в течение 15 мин, помещенного затем в электролит

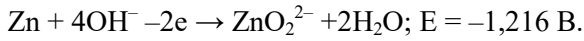
Опираясь на полученные экспериментальные данные и работу [21], мы предполагаем, что на поверхности угольного электрода обра-

зуется пероксид цинка посредством следующих реакций:

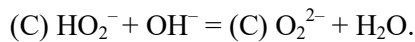
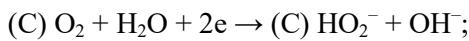
1. Электролиз хлорида цинка, где на катоде происходят реакции:



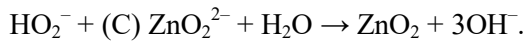
2. Образование цинкат-ионов:



3. Реакции, происходящие на поверхности угольного электрода (С):



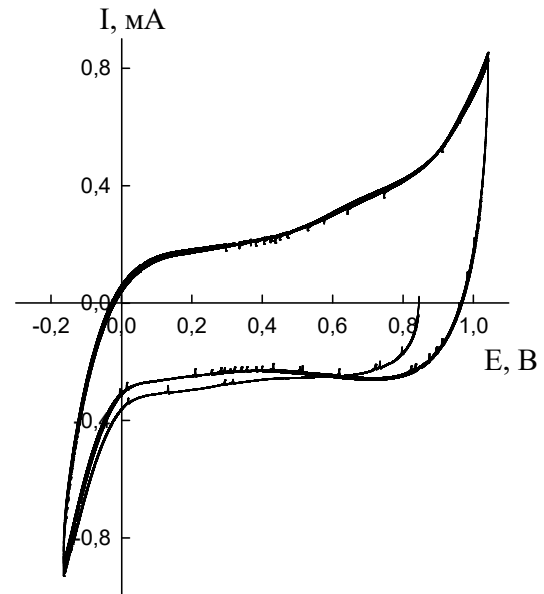
4. Образование пероксида цинка:



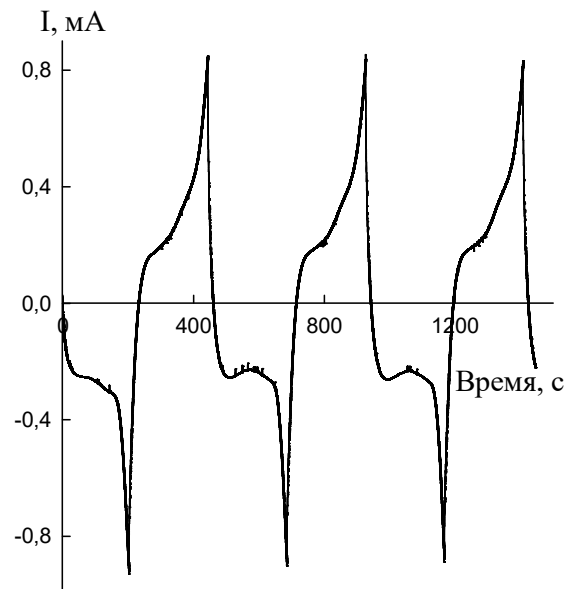
Пероксид цинка (или же диоксид цинка) получить в виде монокристалла проблематично, и авторы полагают [22], что часто получается смесь пероксида и оксида цинка, представленная в различных соотношениях.

Для получения электрохимических характеристик оцинкованного электрода были сняты ЦВА в 50 ммоль/л водном растворе хлорида цинка (рис. 4).

В ходе обработки ЦВА выявлено, что количества электричества в катодной и анодной областях равны и составили 17 мКл/см^2 , что указывает на обратимость процессов заряда/разряда. Результаты ЭИС также показывают хорошую воспроизводимость работы такого электрода, где значения параметров изменяются незначительно.



а



б

Рис. 4. ЦВА оцинкованного угольного электрода в 50 ммоль/л водном растворе хлорида цинка в координатах: (а) $I = f(E)$; (б) $I = f(\tau)$

Таблица 1

Параметры оцинкованного угольного электрода

Показатель	До ЦВА	После ЦВА
Сопротивление раствора, $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$13,341 \pm 0,109$	$13,384 \pm 0,097$
СРЕ-Т, $\text{мФ/см}^2\cdot\text{с}^{-1\text{P}}$	$4,056 \pm 0,059$	$4,096 \pm 0,057$
СРЕ-Р	$0,625 \pm 0,005$	$0,615 \pm 0,004$

СРЕ – элемент постоянной фазы

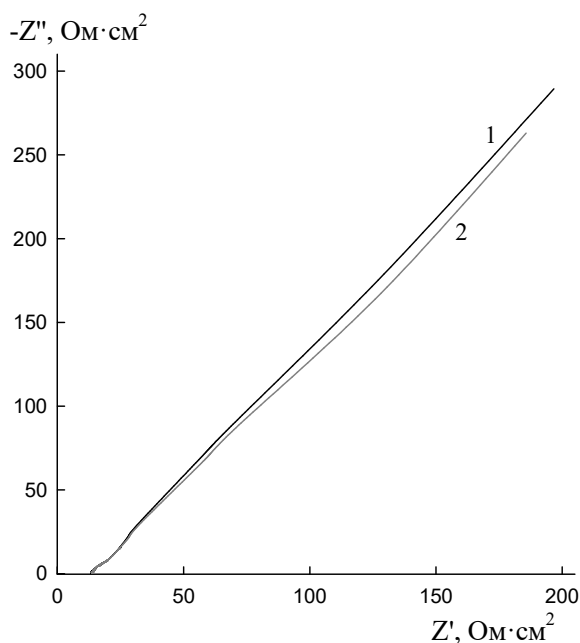


Рис. 6. Годографы импеданса в координатах Найквиста для исходной поверхности угольного электрода (1) и после снятия ЦВА в 50 ммоль/л водном растворе хлорида цинка (2)

Этот элемент используют при анализе импедансных данных твердых электродов, свойства которых отличаются от свойств идеальных электродов. Основываясь на значениях CPE-P - параметра, характеризующего фазовый угол

CPE, можно утверждать, что процесс подвода ионов к поверхности угольного электрода лимитируется диффузионной стадией.

Заключение

В ходе работы нами была предложена методика нанесения соединений цинка на поверхность угольного электрода. В результате восстановления ионов цинка и последующем их переводе в пероксид происходит увеличение потенциала рабочего электрода до 1 В относительно хлорсеребряного электрода. Также, основываясь на полученных нами экспериментальных данных и анализе литературы, предложен ряд реакций, объясняющих образование пероксида цинка. Комбинированный углерод-пероксид цинковый электрод показал устойчивость, цикличность и хорошую воспроизводимость в процессах заряда/разряда. Следующим этапом исследования станет поиск и разработка оптимального анода, который будет применен в паре с модифицированным цинком угольным электродом для создания гибридного суперконденсатора.

Список источников

1. Xu B., Chen Y., Wei G., Cao G. et al. Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 124. P. 504–509.
2. Liao W.-C., Liao F.-S., Tsai C.-T., et al. Preparation of activated carbon for electric double layer capacitors // *China Steel Technical Report*. 2012. №. 25. P. 36–41.
3. Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochemical* 2000. Vol. 45. P. 2483–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6).
4. Bleda-Martinez M.J., Macia-Agullo J.A., Lozano-Castello D., et al. Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials // *Carbon*. 2005. Vol. 43, №. 13. P. 2677–2684.
5. Lota G., Centeno T.A. Frackowiak, et al. Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. P. 2210–2216. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.028>.
6. Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Плетнев И.В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах // *Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева*. 2008. Т. LII, № 2. С. 80–91.
7. Стюхин В.В., Лапишин Э.В. Графеновый суперконденсатор // *Труды Международного симпо-*

зиума «Надежность и качество». Пенза, 2011. Т. 1. С. 7.

8. Zhang and L.L. Zhao X.S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes // *Chemical Society Reviews*. 2009. Vol. 38, № 9. P. 2520–2531.

9. Вольфкович Ю.М., Рычагов А.Ю., Сосенкин В.Е. и др. Силовой электрохимический суперконденсатор на основе углеродных нанотрубок // *Электрохимическая энергетика*. 2008. Т. 8, № 2. С. 106.

10. Корыта К., Дворжак И., Богачкова В. *Электрохимия*. М.: Мир, 1977.

11. Тарасевич М.Р. *Электрохимия углеродных материалов*. М.: Наука, 1984.

12. Токунов В. И., Саушин А.З. *Технологические жидкости и составы повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин*. М.: Недра-Бизнесцентр, 2004.

13. Рычагов А.Ю., Вольфкович Ю.М. Особенности взаимодействия активированных угольных электродов с растворами серной кислоты // *Электрохимия*. 2007. Т. 43, № 11. С. 1343–1349.

14. Yuge R., Manako T., Nakahara K. The production of an electrochemical capacitor electrode using holey single-wall carbon nanohorns with high specific surface area // *Carbon*. 2012. Vol. 50. P. 5569–5573. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.005>.

15. *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications* / Ed. M. Lu, F. Begun, E. Frackowiak. Wiley, 2013.

16. Астахов И.И., Графов Б.М., Кабанов Б.Н. *Кинетика сложных электрохимических реакций*. М.: Наука, 1981.

17. Brug G.J., van der Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1984. Vol. 176, № 1–2. P. 275–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).

Информация об авторах

Сергей Павлович Шавкунов, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), shavkunov@psu.ru

Ирина Петровна Сидорова, студент, кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15)

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 17 мая 2023 г.; одобрена 29 мая 2023 г.; принята к публикации 30 мая 2023 г.

References

1. Xu, B., Chen, Y., Wei, G., Cao, G., Zhang, H. and Yang, Y. (2010), “Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, pp. 504–509.

2. Liao, W.-C., Liao, F.-S., Tsai, C.-T. and Yang, Y.-P. (2012), “Preparation of activated carbon for electric double layer capacitors”, *China Steel Technical Report*, no. 25, pp. 3641.

3. Kötz, R. and Carlen, M. (2000), “Principles and applications of electrochemical capacitors”, *Electrochemical*, vol. 45, pp. 2483–2498.

4. Bleda-Martinez, M.J., Macia-Agullo, J.A., Lozano-Castello, D., Morallon, E., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A. (2005) "Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials", *Carbon*, vol. 43, pp. 2677–2684.
5. Lota, G., Frackowiak C.T.A. and Stoeckli, F. (2008), "Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 2210–2216.
6. Shvedene, N.V., Chernyshev, D.V. and Pletnev, I.V. (2008) , "Ionic liquids in electrochemical sensors", *Rossiiskij himicheskij zhurnal*, vol. 52, no. 2, 2008, pp. 80–91. (In Russ.).
7. Styukhin, V.V. and Lapshin, E.V. (2011), *Graphene supercapacitor*. In: Proceedings of the International Symposium "Reliability and Quality", p. 7. (In Russ.).
8. Zhang, L.L. and Zhao, X.S. (2009), "Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531.
9. Wolfkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E. and Krestinin, A.V (2008), "Power electrochemical supercapacitor based on carbon nanotubes", *Electrochemical Power Engineering*, vol. 8, no. 2, pp. 106–110. (In Russ.).
10. Koryta, K., Dvorzhak, I. and Bogachkova, V. (1977) *Electrochemistry*, Mir, Moscow. (In Russ.).
11. Tarasevich, M.R. (1984) *Electrochemistry of carbon materials*, Nauka, Moscow. (In Russ.).
12. Tokunov, V.I. and Saushin, A.Z. (2004), *Technological fluids and compositions for increasing the productivity of oil and gas wells*, Nedra-Business Center, Moscow. (In Russ.).
13. Rychagov, A.Yu. and Wolfkovich, Yu.M. (2007), "Features of interaction of activated carbon electrodes with sulfuric acid solutions", *Electrochemistry*, vol. 43, no. 11, pp. 1343–1349. (In Russ.).
14. Yuge, R. (2012), "The production of an electrochemical capacitor electrode using holey single-wall carbon nanohorns with high specific surface area", *Carbon*, vol. 50, pp. 5569–5573.
15. Lu, M., Begun, F. and Frackowiak, E. (ed.) (2013) *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications*, Wiley.
16. Astakhov, I.I., Grafov, B.M., and Kabanov, B.N. (1981) *Kinetics of complex electrochemical reactions*, Nauka, Moscow. (In Russ.).
17. Brug, G.J., van der Eeden, A.L.G., Sluyters-Rehbach, M. and Sluyters, J.H. (1984), "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 176, № 1-2, pp. 275–295.

Information about the authors

Sergey P. Shavkunov, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), shavkunov@psu.ru

Irina P. Sidorova, student, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990).

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 17 May 2023; approved after reviewing 29 May 2023; accepted 30 May 2023