

**ИЗМЕРЕНИЕ «ФАРАДЕЕВСКИХ» ЕМКОСТЕЙ ЭЛЕКТРОДОВ
СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ MXENE**

MXenes, называемые также максенами или максинами – группа 2D-наноматериалов, включающая карбиды, нитриды и карбонитриды ряда переходных металлов, в частности карбид титана Ti_3C_2 . Благодаря высокой электрической проводимости, гибкости тонкоплёночных образцов, гидрофильности поверхности и исключительной способности к накоплению заряда MXene на основе карбида титана представляет особый интерес в качестве электроактивного материала электродов суперконденсаторов [1].

В отличие от классических суперконденсаторов, запаасающих заряд в емкости двойного электрического слоя C_{dl} , в суперконденсаторах повышенной емкости, в том числе в суперконденсаторах на основе MXene, для сохранения заряда используют электрическую емкость фарадеевского происхождения C_f (в эквивалентной электрической схеме ей соответствует конденсатор в фарадеевской ветви, т.е. ветви параллельной C_{dl}). Емкость C_f , как и C_{dl} , с точки зрения физики электрических цепей, является обычной электрической емкостью, но величина C_f может на два порядка и более превышать величину C_{dl} [2]. Соответствующие обеим емкостям комплексные величины импеданса состоят полностью из мнимого (реактивного) импеданса, что обуславливает отсутствие диссипации энергии в процессах заряда и разряда, необходимое для достижения высокой удельной мощности суперконденсатора. В литературе о суперконденсаторах широко распространена ошибка в определении емкости электродов – за «фарадеевскую» емкость часто принимают величину, не являющуюся электрической емкостью, которую получают методами постоянного тока путем деления величины заряда на величину соответствующего ему интервала изменения потенциала [3]. Методы постоянного тока дают верную величину емкости, когда электрохимический отклик электрода полностью емкостный, однако для электродов «фарадеевских» суперконденсаторов емкостный отклик характерен лишь в ограниченной области изменения потенциала, за пределами которой допущение о емкостной природе тока не выполняется. Поэтому для измерения емкостей фарадеевского происхождения необходимо анализировать частотные характеристики

электродов на переменном токе при изменяемой величине потенциала в интервале, соответствующем заряду и разряду суперконденсатора [2,4]. Соответственно, в данной работе исследована рабочая область потенциалов электродов симметричного суперконденсатора на основе МХе_пе в процессах заряда-разряда и методом анализа спектров электрохимического импеданса определена зависимость их «фарадеевской» емкости от величины потенциала.

Симметричный суперконденсатор был сформирован из двух одинаковых МХе_пе-электродов, в качестве электролита был использован 1 М раствор серной кислоты. Электроды представляли собой плёнки Ti₃C₂, полученные по методике, описанной в [5], которые были закреплены на стеклоглеродной подложке. На рисунке 1 а показаны графики изменения потенциалов каждого из двух Ti₃C₂-электродов в циклах заряда-разряда в интервале напряжений от 0 В до 0,6 В, а на рисунке 1 б – циклические вольтамперограммы данной двухэлектродной системы. Как видно из рисунка, небольшому отклонению от симметричного изменения тока на вольтамперограмме соответствует значительная асимметрия изменения потенциалов электродов. Потенциал положительного электрода изменяется от 0,1 В до 0,48 В, а потенциал отрицательного электрода – от 0,1 В до -0,15 В в первом цикле. В последующих циклах величина потенциала, соответствующая нулевому напряжению, уменьшается примерно на 50 мВ, что сопровождается аналогичным смещением величин потенциалов обоих электродов в заряженном состоянии суперконденсатора.

Величину «фарадеевской» емкости МХе_пе-электродов определяли путем анализа методом эквивалентных схем спектров электрохимического импеданса и нормировали на массу МХе_пе. Полученная зависимость нормированной величины емкости C_f от потенциала и эквивалентная схема представлены на рисунке 2 а и б, соответственно. Потенциал -0,4 В, при котором получено максимальное значение «фарадеевской» емкости ($C_f=536$ Ф/г), соответствовал потенциалу пика на циклической вольтамперограмме МХе_пе-электродов в трехэлектродной ячейке. Сравнивая область максимума C_f с рабочей областью потенциалов симметричного суперконденсатора на основе МХе_пе, представленной на рисунке 1 а, можно отметить, что область потенциалов, оптимальная для процессов сохранения заряда, описываемых емкостью C_f , находится за пределами интервала циклов заряда-разряда. У отрицательного электрода, заряженного при напряжении 0,6 В, фиксируется потенциал -0,15 В, величина C_f при данном потенциале составляет лишь третью часть от

максимальной возможной величины для данного электрода. Еще менее эффективны для накопления заряда процессы, протекающие при зарядке положительного электрода в симметричном MXene-суперконденсаторе. Как видно из рисунков 2 а и 1 а, положительный электрод начинает заряжаться при величине C_f меньшей 100 Ф/г. Область потенциалов, выше 0,2 В, на рисунке 2 а не показана, т. к. при более высоких потенциалах импедансная спектроскопия выявила значительную диссипацию энергии, обусловленную, в частности, анодным окислением Ti_3C_2 .

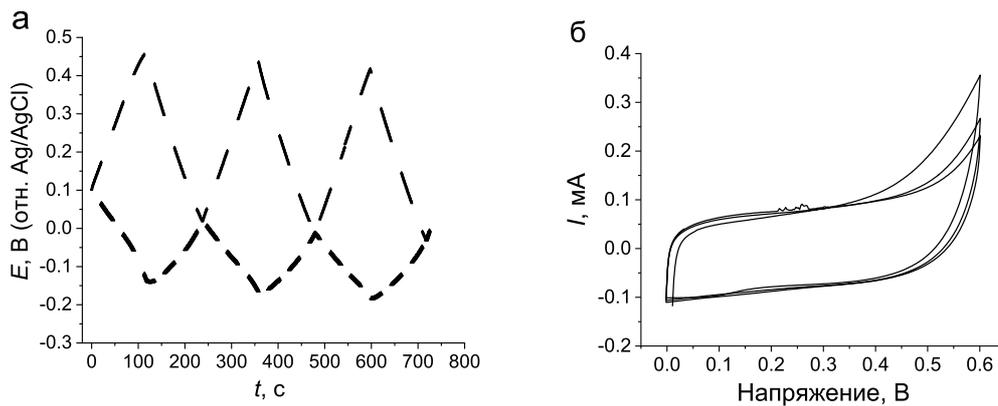


Рис 1. Графики изменения потенциалов обоих электродов симметричного суперконденсатора в циклах заряда-разряда (а) и циклические вольтамперограммы симметричного суперконденсатора при $dV/dt=5$ мВ/с (б)

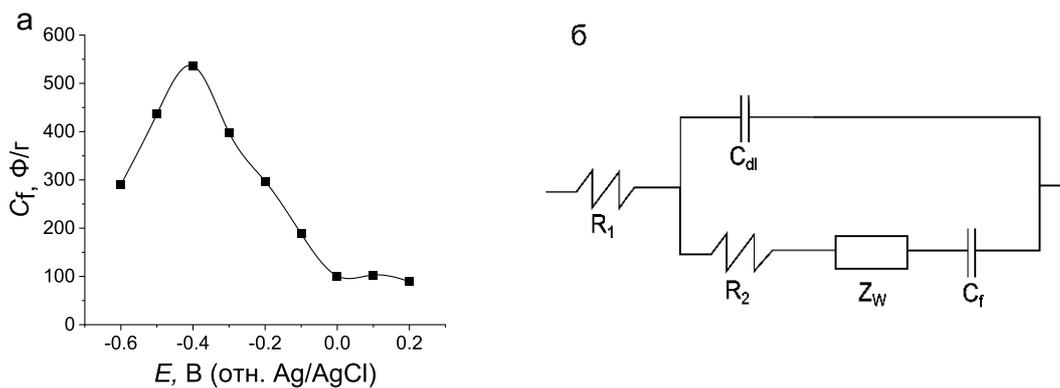


Рис 2. Зависимость «фарадеевской» емкости MXene-электрода от потенциала (а) и соответствующая электроду эквивалентная электрическая схема (б)

Таким образом, проведенное исследование показало наличие очень высокой емкости фарадеевского происхождения у MXene-электродов. Величина «фарадеевской» емкости превышает 500 Ф/г в

области максимума на зависимости емкости от потенциала. Однако наиболее эффективному использованию данной емкости в симметричном суперконденсаторе препятствует неэффективное сочетание его области заряда-разряда с областью максимальной емкости C_f . Потенциал отрицательного MXene-электрода в симметричном устройстве не достигает области максимальной емкости в циклах заряда-разряда, вследствие ограничения величины напряжения максимальной величиной потенциала положительного электрода, при котором он способен запасать заряд без значительной диссипации энергии.

Исходя из полученных результатов, можно сделать следующий вывод: для эффективного использования потенциально большой «фарадеевской» электрической емкости MXene-электродов и исключения процессов диссипации энергии в положительном электроде необходимо обеспечить отрицательное смещение потенциала нулевого напряжения в варианте симметричного суперконденсатора или использовать асимметричную конструкцию.

Работа выполнена в рамках НИР 2.1.04.02 и 2.1.04.03/2 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», 2021–2025.

ЛИТЕРАТУРА

1. 2D metal carbides and nitrides (MXenes): Structure, Properties and Applications // ed.: B. Anasori, U.G. Gogotsi // Berlin: Springer, 2019. – 534 p.
2. Ragoisha G. Harmfulness of polysemantic terms in electrochemistry / G. Ragoisha // J. Solid State Electrochem. – 2024 – Vol. 28. – P. 1305–1311.
3. Raza W. Recent advancements in supercapacitor technology / W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, E.E. Kwon // Nano Energy. – 2018. – Vol. 52. – P. 441-473.
4. Ragoisha G. A. Electrochemically generated atomic layers as building blocks of nanomaterials / G.A. Ragoisha, A.S. Bakavets, Y.M. Aniskevich, E.A. Streltsov // J. Solid State Electrochem. – 2025. – Vol. 29. – P. 1391–1399.
5. Ovodok E. A. Synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase under vacuum, its structural characterization and using for $Ti_3C_2T_x$ MXene preparation / E.A. Ovodok, M.I. Ivanovskaya, S.K. Poznyak, A.M. Maltanova, I.I. Azarko, M. Micusik, M. Omastava, A. Aniskevich // Thin Solid Films. – 2023. – Vol. 771. – P. 139759.