

ISSN 1608-4039 (Print)  
ISSN 1680-9505 (Online)

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Cd|KOH|NiOOH

Zn|NH<sub>4</sub>Cl|MnO<sub>2</sub>

Li|LiClO<sub>4</sub>|MnO<sub>2</sub>

Pb|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|PbO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>|KOH|O<sub>2</sub>

ЭХЭ

**2020**

**ТОМ 20 № 1**

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
Национальный исследовательский университет «МЭИ»  
Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 20      № 1      2020**

Основан в 2001 г.  
Выходит 4 раза в год

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

***Electrochemical energetics***  
**Volume 20      No. 1      2020**

Founded in 2001  
4 issues per year

**Главный редактор**

д-р хим. наук, проф. *И. А. Казаринов* (Россия)

**Заместитель главного редактора**

д-р хим. наук, проф. *А. М. Скундин* (Россия)

**Ответственный секретарь**

д-р хим. наук, доц. *М. М. Бурашникова* (Россия)

**Редакционная коллегия:**

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)

д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)

д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)

д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)

д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)

д-р хим. наук, чл.-кор. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

**Editor-in-Chief**

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Ivan A. Kazarinov* (Russia)

**Deputy Editors-in-Chief**

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Alexander M. Skundin* (Russia)

**Executive Secretary**

Dr. Sci. (Chem.) *Marina M. Burashnikova* (Russia)

**Editorial Board:**

Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volkovich* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterman* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovolskii* (Russia)

Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)

Corresponding member of RAS, Dr. Sci. (Chem.)

*Andrey B. Yaroslavtsev* (Russia)

**Адрес учредителя, издателя  
и издательства (редакции):**

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83  
Саратовский университет, Институт химии  
Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»  
Тел. +7-8452-516413  
<http://energetica.sgu.ru>

E-mail: [info@energetica.sgu.ru](mailto:info@energetica.sgu.ru), [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru)

**Address for Correspondence:**

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia  
Saratov State University,  
Institute of Chemistry  
Editorial Office «Electrochemical Energetics»  
Tel. +7-8452-516413  
<http://energetica.sgu.ru>

ISSN 1608-4039

© Саратовский университет, 2020  
© Национальный исследовательский университет «МЭИ», 2020  
© Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ», 2020

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал «Электрохимическая энергетика» включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (технические науки, химические науки), 02.00.05 Электрохимия (химические науки), 02.00.04 Физическая химия (химические науки))

## СОДЕРЖАНИЕ

*Опра Д. П., Гнеденков С. В.,  
Синебрюхов С. Л., Соколов А. А.,  
Подгорбунский А. Б., Курявый В. Г.,  
Майоров В. Ю., Машталяр Д. В.,  
Устинов А. Ю.*

Допированный ванадием диоксид титана со структурой бронз как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов с улучшенными циклическими и мощностными характеристиками

*Гоффман В. Г., Слепцов В. В.,  
Гороховский А. В., Горшков Н. В.,  
Ковынёва Н. Н., Севрюгин А. В.,  
Викулова М. А., Байняшев А. М.,  
Макарова А. Д., Зо Левин Ч.*

Накопители энергии с бусофитовыми электродами, модифицированными титаном

*Бережная А. Г., Чернявина В. В.,  
Гаврикова С. О.*

Влияние состава электролита на удельную ёмкость устройств с углеродной тканью Бусофит Т-040

33

*Яковлева Е. В., Яковлев А. В.,  
Краснов В. В., Целуйкин В. Н.,  
Мостовой А. С., Курамина Н. Ю.,  
Брудник С. В.*

3

Электрохимическое наноструктурирование графита для применения в химических источниках тока

45

## ХРОНИКА

«АКОМ»: аккумулятор лучших идей

55

20

ISSN 1608-4039 (Print)  
ISSN 1680-9505 (Online)

Электронная версия журнала представлена на сайте:  
<http://energetica.sgu.ru/>

Она содержит общую информацию о журнале: правила оформления рукописей статей, условия подписки, а также содержание каждого номера с краткими аннотациями статей на русском и английском языках

CONTENTS

<i>Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Sokolov A. A., Podgorbunsky A. B., Kuryavyi V. G., Mayorov V. Yu., Mashtalyar D. V., Ustinov A. Yu.</i>		<i>Berezhnaya A. G., Chernyavina V. V., Gavrikova S. O.</i>	
Vanadium-Doped Bronze Titanium Dioxide as Anode Material for Lithium-ion Batteries with Enhanced Cycleability and Rate Performance		The Influence of Electrolyte Composition on the Specific Capacity of Devices with Carbon Tissue Busofit T-040	<b>33</b>
<i>Goffman V. G., Sleptsov V. V., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Kovynova N. N., Sevryugin A. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M., Makarova A. D., Kyaw Zaw Lwin</i>	<b>3</b>	<i>Yakovleva E. V., Yakovlev A. V., Krasnov V. V., Tseluikin V. N., Mostovoy A. S., Kuramina N. Y., Brudnik S. V.</i>	
Energy Storage with Titanium Modified Busopytic Electrodes	<b>20</b>	Electrochemical Nanostructuring of Graphite for Application in Chemical Current Sources	<b>45</b>
<hr/>			
<b>CHRONICLE</b>			
<hr/>			
	<b>20</b>	“AKOM”: accumulator of the best ideas	<b>55</b>

ISSN 1608-4039 (Print)  
ISSN 1680-9505 (Online)

The electronic version of the journal available at:  
<http://energetica.sgu.ru/>

It contains general information: detailed submission  
instructions, subscription conditions, tables of contents  
with abstracts in Russian and English

УДК 544.653.2

**ДОПИРОВАННЫЙ ВАНАДИЕМ ДИОКСИД ТИТАНА СО СТРУКТУРОЙ БРОНЗ КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ И МОЩНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

**Д. П. Опра<sup>✉</sup>, С. В. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, А. А. Соколов, А. Б. Подгорбунский, В. Г. Курявый, В. Ю. Майоров, Д. В. Машталяр, А. Ю. Устинов**

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук  
690022, Россия, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159д*

<sup>✉</sup> E-mail: dp.opra@gmail.com

Поступила в редакцию: 31.01.2020 / Принята: 20.02.2020 / Опубликовано: 31.03.2020

Гидротермальным синтезом получены нанотрубки диоксида титана со структурой бронз (TiO<sub>2</sub>(B)), допированного ванадием. Синтезированный материал характеризуется мезопористостью и высокой удельной площадью поверхности, достигающей 180 м<sup>2</sup>/г. Показано, что введение ванадия в кристаллическую структуру TiO<sub>2</sub>(B) сопровождается увеличением объема элементарной ячейки. Для допированного диоксида титана по сравнению с недопированным зафиксировано повышение электропроводности приблизительно на три порядка вплоть до 1.70 · 10<sup>-8</sup> См/см. При использовании в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора V-замещенная производная TiO<sub>2</sub>(B) продемонстрировала улучшенные циклические и мощностные характеристики. В частности, после 100 циклов заряда/разряда в режиме 9C на электроде из допированного диоксида титана достигнута ёмкость 133 мА·ч/г с эффективностью циклирования более 98.9%. В условиях высокой токовой нагрузки 18C допированный TiO<sub>2</sub>(B) сохраняет обратимую ёмкость на уровне 114 мА·ч/г, что отвечает 40% от ёмкости первоначального разряда при 0.45C.

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, анод, TiO<sub>2</sub>(B), допирование, нанотрубки, мезопористость.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

**Vanadium-Doped Bronze Titanium Dioxide as Anode Material for Lithium-ion Batteries with Enhanced Cycleability and Rate Performance**

**Denis P. Opra**, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>, dp.opra@gmail.com  
**Sergei V. Gnedenkov**, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>, svg21@hotmail.com  
**Sergei L. Sinebryukhov**, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>, sls@ich.dvo.ru  
**Aleksandr A. Sokolov**, <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>, alexsokol90@mail.ru  
**Anatolii B. Podgorbunsky**, <https://orcid.org/0000-0002-0764-391X>, pab@ich.dvo.ru  
**Valerii G. Kuryavyi**, kvg@ich.dvo.ru  
**Vitalii Yu. Mayorov**, <https://orcid.org/0000-0002-5215-9510>, 024205@inbox.ru  
**Dmitrii V. Mashtalyar**, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>, madiva@inbox.ru  
**Aleksandr Yu. Ustinov**, <https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>, all\_vl@mail.ru

*Institute of Chemistry FEB RAS  
159, Pr. 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia*

Received: 31 January 2019 / Accepted: 20 February 2019 / Published: 31 March 2020

Nanotubes of bronze titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>(B)) doped with vanadium were synthesized through hydrothermal reaction. The obtained material possesses mesoporous structure and large specific surface area of 180 м<sup>2</sup>/g. It was found that the incorporation of vanadium into TiO<sub>2</sub>(B) lattice increases the volume of a unit cell. Additionally, the conductivity rose up to three orders of magnitude for doped titanium dioxide reaching the value of 1.70 · 10<sup>-8</sup> S/cm. Having been used as anode material of lithium-ion batteries, the V-substituted TiO<sub>2</sub>(B) demonstrated enhanced cycling and rate performances. In particular, after 100 charge/discharge cycles at 9C, the electrode based on vanadium-doped titanium dioxide showed the capacity of 133 мА·h/g, the efficiency being

more than 98.9%. Applying high current load of 18C, the V-modified TiO<sub>2</sub>(B) still maintained the reversible capacitance of about 114 mA·h/g that corresponded to 40% from the initial storage obtained at 0.45C-rate.

*Keywords:* lithium-ion battery, anode, TiO<sub>2</sub>(B), doping, nanotubes, mesoporosity.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-3-19>

## ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана широко применяется в химической промышленности, например, при производстве белого пигмента, лекарственных препаратов, косметики, сенсоров, фотокатализаторов и пр. Некоторое время назад объектом повышенного внимания стало применение диоксида титана в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора (ЛИА) благодаря безопасности эксплуатации в широком диапазоне температур и/или в режиме ускоренного заряда [1–3] и хорошей устойчивости его структуры при циклировании (например, для TiO<sub>2</sub>(B), объемные деформации при литировании и делитировании не превышают 3% [4]). В земной коре диоксид титана существует в виде нескольких модификаций: рутил, анатаз, брукит и TiO<sub>2</sub>(B) с моноклинной структурой. При этом если в области фотокатализа и солнечной энергетики наибольшее распространение получили рутил и анатаз, то, согласно многочисленным исследованиям [5–7], для ЛИА наилучшим выбором является TiO<sub>2</sub>(B). Это обусловлено уникальностью кристаллической структуры TiO<sub>2</sub>(B), характеризующейся наличием каналов вдоль оси *b*, ширина которых позволяет ионам лития свободно двигаться, и скорость их перемещения не ограничивается твердотельной диффузией, в отличие, например, от анатаза [8]. Такой псевдоёмкостной характер процесса транспорта Li<sup>+</sup> в TiO<sub>2</sub>(B) является важным с точки зрения эксплуатации ЛИА в режиме форсированного заряда. Вместе с тем ширина запрещенной зоны диоксида титана со структурой бронз составляет 3.0–3.2 эВ [8], а электропроводность – около 10<sup>-13</sup> См/см [9], что ограничивает его применение в ЛИА. Из анализа литературы из-

вестно, что изменение размера частиц TiO<sub>2</sub> оказывает существенное влияние на электрофизические и электрохимические свойства [10–12]. При этом особое внимание уделяется мезопористости наноматериалов [13]. Одновременно важным фактором, влияющим на электропроводящие свойства TiO<sub>2</sub>, является присутствие частично восстановленного титана Ti<sup>3+</sup>, электронный уровень которого расположен на 0.2–0.8 эВ ниже зоны проводимости [14]. С этой точки зрения введение металлов в решетку TiO<sub>2</sub>(B) может оказать благоприятный эффект на скоростные характеристики анода ЛИА из диоксида титана. Так, в работе [15] показано, что допированный ниобием композит TiO<sub>2</sub>(B)/анатаз, состоящий из наночастиц диаметром 30 нм, после 100 циклов заряда/разряда при скорости 50C все еще сохранял ёмкость на уровне 118 mA·ч/г. В исследовании [16] продемонстрировано, что допированный железом TiO<sub>2</sub>(B) со стержнеобразной наноструктурой (ширина наностержней равнялась 5–9 нм, длина – до 100 нм) обнаруживал обратимую удельную ёмкость приблизительно 220 mA·ч/г и 165 mA·ч/г после 5 циклов заряда/разряда в крайне узком диапазоне напряжений 1.2–2.2 В в режимах 0.1C и 5C соответственно. Согласно [17] допированный медью TiO<sub>2</sub>(B) в виде мезопористых нанопроводов (шириной 5–15 нм, длиной несколько микрометров) показал стабильную работу с высокой ёмкостью 240 mA·ч/г после 2000 циклов при 10C. Причем в условиях экстремальной нагрузки 60C электрод из Cu<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub>(B) сохранял ёмкость около 150 mA·ч/г. Наконец, как было обнаружено в поисковом исследовании [18], лентообразная наноструктура (ширина нанолент составила 20–60 нм, длина – несколько микрометров) на основе TiO<sub>2</sub>(B), допированно-

го совместно кобальтом и ванадием, после 50 циклов в режиме 0.5C сохраняла около 256 мА·ч/г (данные о циклировании со-допированного  $\text{TiO}_2(\text{B})$  при повышенных токовых нагрузках отсутствуют, роль каждого из допантов по отдельности не обсуждается).

В рамках настоящего исследования гидротермальным способом синтезирован в наноструктурированной форме мезопористый  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , допированный ионами ванадия ( $\text{V}/\text{Ti} = 0.02; 0.04; 0.06$ ). Исследовано концентрационное влияние допанта на физико-химические характеристики материала, оценена перспективность его эксплуатации в качестве анода ЛИА высокой мощности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез материалов*

В качестве прекурсоров для синтеза нанотрубок допированного ванадием  $\text{TiO}_2(\text{B})$  использовали анатаз со средним размером кристаллитов < 25 нм (Sigma Aldrich, > 99.7%) и метаванадат аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Merck, > 99%). Допирующий компонент вводили в реакционную смесь в количествах, соответствующих следующим атомным соотношениям ванадия к титану: 0.02 (VTO-1), 0.04 (VTO-2) и 0.06 (VTO-3). Гидротермальную обработку исходных веществ проводили в присутствии 12 М водного раствора NaOH в стальном реакторе с тефлоновым вкладышем Shijishuangke KH-25 объемом 20 мл при температуре 150°C и продолжительности процесса 48 ч. Степень заполнения реактора составляла ~75%. По окончании реакции и охлаждения смеси отфильтровывали выпавший осадок на центрифуге Hettich EBA 200 (Andreas Hettich GmbH&Co KG, Германия). Затем фильтрат промывали в 0.05 М растворе HCl в течение 3 суток с целью обеспечения ионообмена  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ . Замену раствора HCl производили каждые 24 ч. Полученный протонированный титанат отделяли центрифугированием, промывали деионизированной водой до pH = 7, а затем высушивали при температуре 80°C в течение 12 ч. Дегидратацию

образцов осуществляли посредством термообработки при 350°C в атмосфере воздуха в течение 3 ч. Метод получения недопированного  $\text{TiO}_2(\text{B})$  аналогичен процедуре синтеза допированных ванадием образцов, но в отсутствие  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .

### *Исследование свойств*

Кристаллическую структуру изучали в ЦКП «ДВЦСИ» ИХ ДВО РАН на дифрактометре Rigaku SmartLab (Япония), оснащенном 9 кВт источником  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения с вращающимся анодом по схеме Брэгга-Брентано с шагом 0.01°. Анализ экспериментальных рентгенограмм проводили методом Ритвельда в пакете программ JANA (2006) [19].

Морфологию поверхности и элементный состав исследовали на автоэмиссионном электронном микроскопе Hitachi S5500 (Япония), оснащенном приставкой Duo-STEM и встроенным энергодисперсионным микроанализатором.

Текстурные характеристики (удельная площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам) определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе Micrometrics ASAP 2020 (США) с применением моделей Брунауэра – Эмметта – Теллера и Баррета – Джойнера – Халенды.

Химический состав поверхности оценивали на установке SPECS (Германия), оснащенной полусферическим анализатором Phoibos-150. Калибровку спектров проводили по линии C 1s углеводородов с энергией связи 285.0 эВ.

Исследование электропроводности проводили на приборе Solartron SI 1260 (Англия) при комнатной температуре по двухэлектродной схеме в диапазоне  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц. Пробоподготовку производили прессованием смеси образца (70 мас.%) и фторполимерного связующего (30 мас.%) под давлением 0.98 МПа. Моделирование импедансных спектров осуществляли с помощью программы ZView 3.3 с.

Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере воздуха на дериватогра-

фе Shimadzu DTG-60H (Япония) в интервале температур от комнатной до 1000°C.

### *Электрохимические испытания*

Рабочий электрод изготавливали по стандартной методике. Электродная масса включала поливинилиденфторид в качестве связующего (10 мас.%), ацетиленовую сажу марки Super P (10 мас.%) и активный материал (80 мас.%). Компоненты смешивали в *N*-метилпирролидоне путем последовательного добавления. Приготовленную массу наносили на медную токосъемную пластину слоем 2-3 мг/см<sup>2</sup>. Полученный электрод сушили при 60°C до постоянного веса, подпрессовывали под давлением 1000 кг/см<sup>2</sup> и выдерживали в вакууме при 110°C на протяжении 12 ч.

Сборку электрохимической ячейки выполняли в осушенном боксе Plas-Labs 890-NB (США) в атмосфере аргона с применением двухэлектродного устройства Bio-Logic ECC-STD Cell (Франция). В качестве противоиэлектрода и электрода сравнения использовали металлический литий. Электролитом служил 1 М раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната в объемном соотношении 1 : 1. Роль сепаратора выполняла микропористая трехслойная мембрана Celgard 2325.

Электрохимические испытания проводили в диапазоне напряжений 1–3 В с помощью системы Solartron 1470E (Великобритания). Циклирование осуществляли в гальваностатическом режиме при плотностях тока от 0.45С до 18С (1С = 335 мА/г). Циклические вольтамперограммы (ЦВ) регистрировали при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Морфология, состав, структура и электропроводность допированного ванадием TiO<sub>2</sub>(В)*

Исследование морфологии синтезированных материалов не обнаружило значи-

мых изменений микроструктуры поверхности TiO<sub>2</sub>(В) в результате допирования ванадием. На рис. 1, *a–в* в качестве примера, представлено изображение поверхности образца VTO-2 при различном увеличении. Как следует из анализа данных, материал состоит из агломератов частиц, образованных двухмерными цилиндрическими нанобъектами диаметром от 10 до 40 нм и длиной в несколько сотен нанометров. Углубленное изучение особенностей микроструктуры VTO-2 методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, *г*) показывает, что эти объекты представляют собой полые нанотрубки с толщиной стенок, равной приблизительно 3-4 нм. Из данных элементного состава, полученного с использованием рентгеновского микроанализа, следует, что атомное отношение V к Ti для изучаемого образца составило 0.034, что близко к расчётному значению (0.04).

Обработка изотерм физической адсорбции-десорбции азота (рис. 2) показывает зависимость текстурных характеристик материала от концентрации ванадия. Так, VTO-2 характеризуется удельной площадью поверхности около 179.1 м<sup>2</sup>/г, в то время как значение данного параметра для недопированного образца составляет 160.1 м<sup>2</sup>/г. Объем пор для исследуемых материалов меняется в диапазоне 1.02–1.27 см<sup>3</sup>/г. Из анализа кривых распределения пор по размерам (см. рис. 2, вставка) следует, что образцы имеют мезопористую структуру. При этом в случае с немодифицированным TiO<sub>2</sub>(В) основной вклад вносят мезо- и макропоры диаметром 19.1 и 79.4 нм соответственно, в то время как для VTO-2 характерно большее количество мезопор с размером 4.7 нм.

На рис. 3 приведены результаты исследования недопированного диоксида титана и образца VTO-2 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обзорные спектры (см. рис. 3, *a*) показывают, что оба материала содержат значительные количества титана и кислорода. Для VTO-2 также зафиксировано присутствие ванадия. Из примесей обнаружен лишь углерод, обу-



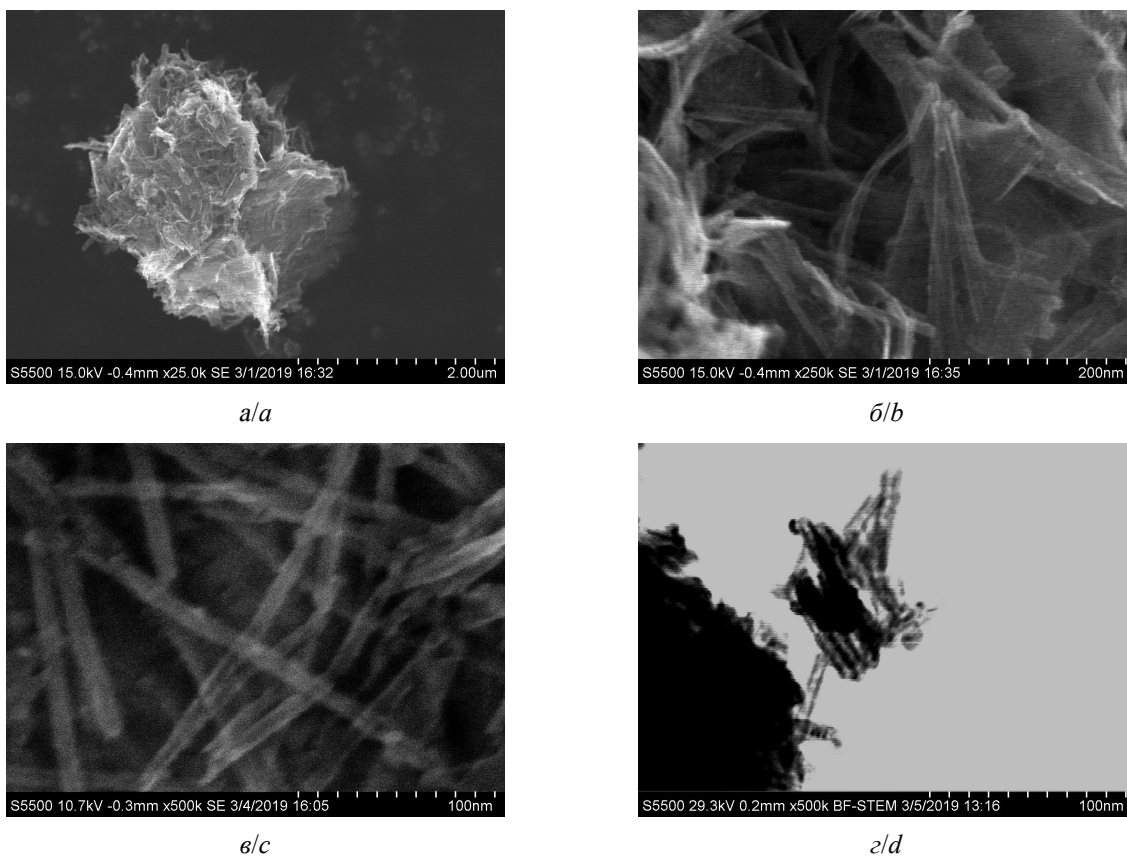


Рис. 1. Фотоизображения поверхности образца VTO-2, полученные методами сканирующей (а, б, в) и сканирующей просвечивающей (г) электронной микроскопии

Fig. 1. Microphotographs of the surface for VTO-2 sample, recorded in SEM (a, b, c) and STEM (d) modes

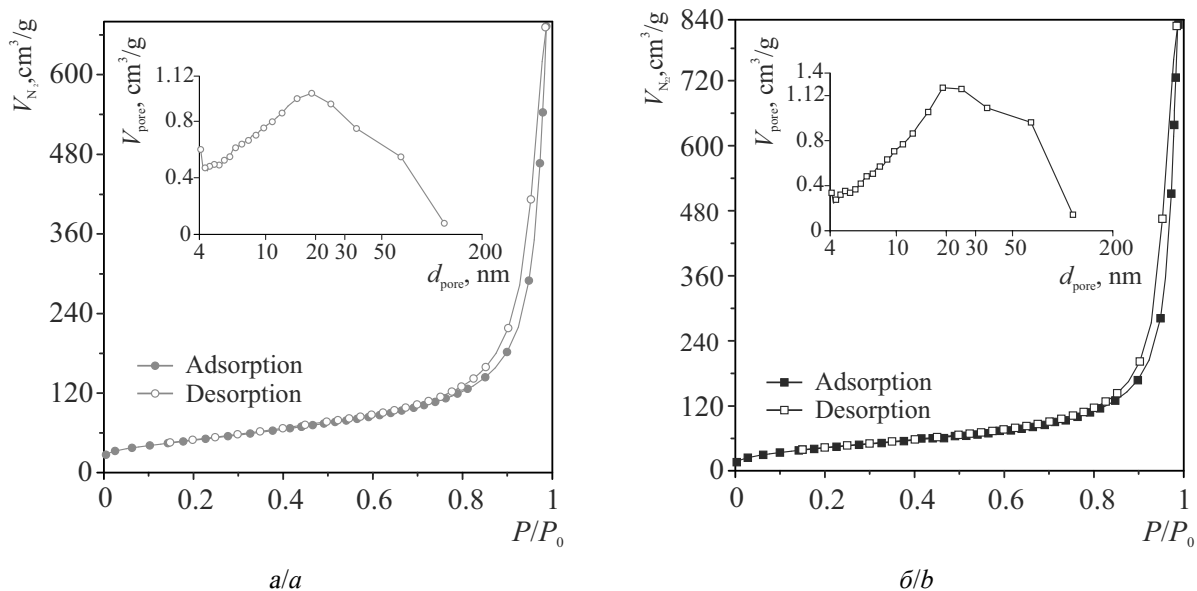


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота при 77 К и распределение пор по размерам для образца VTO-2 (а) и недоированного  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (б)

Fig. 2.  $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherms at 77 K and corresponding pore size distributions of VTO-2 (a) and undoped  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (b)

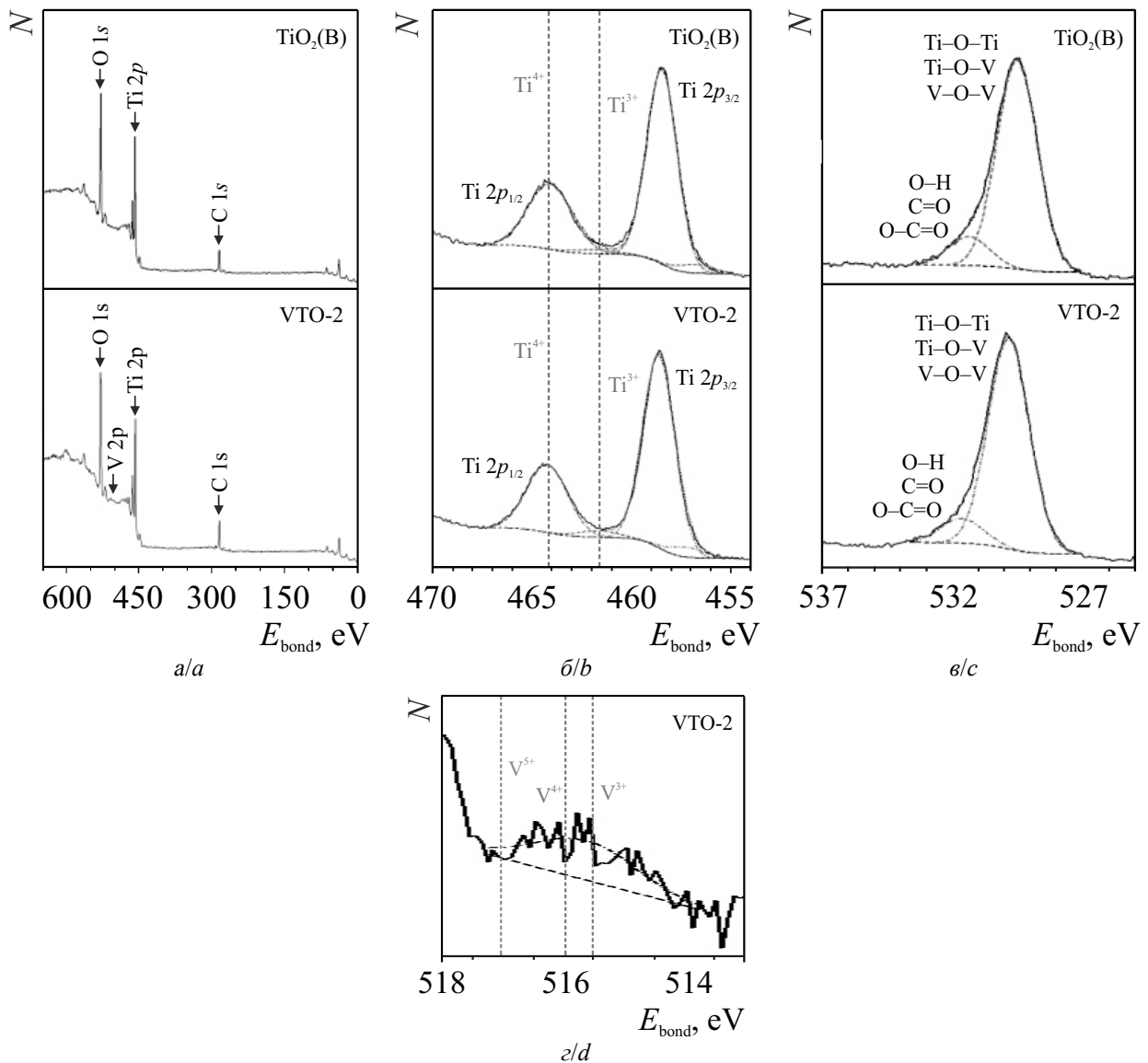


Рис. 3. Обзорные фотоэлектронные спектры образца VTO-2 и недопированного диоксида титана с обозначением основных линий (а) и спектры высокого разрешения Ti 2p (б), O 1s (в), V 2p (г)

Fig. 3. Panoramic photoelectronic spectra of VTO-2 sample and undoped titanium dioxide with base lines (a) and high resolution spectra of Ti 2p (b); O 1s (c), and V 2p (d)

словленный типичными для наноразмерного диоксида титана поверхностными загрязнениями, возникающими при экспозиции образцов на воздухе и в остаточной атмосфере вакуумной камеры фотоэлектронного спектрометра [20–22]. Спектр Ti 2p (рис. 3, б) материалов помимо дублета с энергиями связи 458.6 эВ ( $2p_{3/2}$ ) и 464.2 эВ ( $2p_{1/2}$ ) демонстрирует наличие пиков при 457.1 эВ ( $2p_{3/2}$ ) и 461.8 эВ ( $2p_{1/2}$ ). Согласно [23, 24] дублет с более высокой энергией связи отве-

чает титану в степени окисления +4, тогда как дополнительная компонента относится к трехвалентному титану. Доля  $Ti^{3+}$  в образце VTO-2 составляет 7 ат.%, а в недопированном  $TiO_2(B)$  – менее 5 ат.%. Наблюдаемая разница может быть объяснена необходимостью сохранения электростатического баланса в решетке диоксида титана после внедрения ванадия [25]. На рис. 3, г показаны спектры линии O 1s, являющиеся суперпозицией двух компонент. Так, пик

при 529.7 относится к кислороду диоксида титана, а компонента с энергией связи 531.8 эВ определяется присутствием органических форм или ОН-групп, адсорбированных на поверхности образцов [26, 27]. Из-за близких значений энергии связи  $V^{5+}$  (516.9–517.2 эВ),  $V^{4+}$  (515.7–516.2 эВ) и  $V^{3+}$  (515.2–515.9 эВ) обычно сложно выделить их индивидуальный вклад [28]. Вместе с тем обработка фотоэлектронного спектра  $V\ 2p$  позволяет предположить нахождение ванадия в нескольких валентных состояниях в поверхностном слое VTO-2, вопреки тому, что в прекурсор присутствует лишь  $V^{5+}$ . Схожие данные представлены в работе [18], где при использовании допирующего реагента на основе  $NH_4VO_3$  авторы обнаружили присутствие  $V^{4+}$  в ванадий-содержащем  $TiO_2(B)$ , синтезированном в гидротермальных условиях. В работе [29] описан  $V_3O_7 \cdot H_2O$ , полученный в результате гидротермальной обработки пентаоксида диванадия. По данным РФЭС, на поверхности  $V_3O_7 \cdot H_2O$  было зафиксировано некоторое количество ванадия в состоянии  $4+$ . В исследовании [30] авторы сообщают о синтезе  $H_2V_3O_8$  с соотношением  $V^{5+}$  к  $V^{4+}$  равном 2 к 1 гидротермальным способом из  $V_2O_5$  без восстановителя. Отмечается ключевая роль pH, времени и температуры реакции в восстановлении ванадия в ходе щелочной обработки пентаоксида диванадия.

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных гидротермальным способом материалов представлены на рис. 4. Регистрируемые пики уширены, что говорит о наноразмерном состоянии образцов, коррелируя

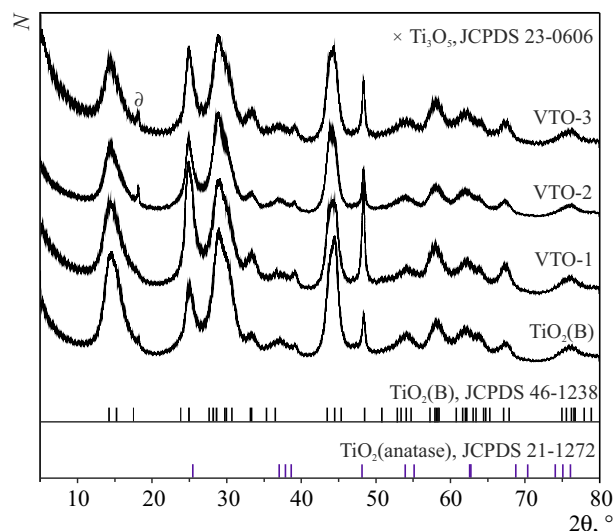


Рис. 4. Рентгенограммы синтезированных образцов допированного ванадием диоксида титана и немодифицированного  $TiO_2(B)$

Fig. 4. XRD patterns of undoped and V-substituted  $TiO_2(B)$  samples

с данными электронной микроскопии. Большинство фиксируемых рефлексов относятся к метастабильной  $\beta$ -фазе диоксида титана (JSCD 46–1238), кристаллизующейся в пространственной группе  $C2/m$  моноклинной сингонии. Одновременно на рентгенограммах не обнаружено присутствие оксидов ванадия, что может означать успешное внедрение ванадия в структуру диоксида титана. Расчёт параметров решетки методом Ритвельда (табл. 1) показывает, что введение допанта вплоть до  $V/Ti = 0.04$  (VTO-2) приводит к изменению параметров элементарной ячейки. Ионный радиус как  $V^{5+}$  (0.54 Å), так и  $V^{4+}$  (0.58 Å) меньше, чем  $Ti^{4+}$  (0.605 Å), а, следовательно, фиксиру-

Таблица 1 / Table 1

Параметры решетки и объем элементарной ячейки недопированного и допированного ванадием  $TiO_2(B)$

Lattice parameters and the volume of a unit cell for undoped and V-doped  $TiO_2(B)$  samples

Образец	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , °	$V$ , Å <sup>3</sup>
$TiO_2(B)$	12.274(2)	3.7795(8)	6.573(1)	109.59(1)	287.27(6)
VTO-1	12.301(2)	3.7861(9)	6.565(1)	109.32(2)	288.55(6)
VTO-2	12.317(2)	3.797(1)	6.582(1)	109.62(2)	290.00(6)
VTO-3	12.314(3)	3.744(1)	6.438(2)	107.36(3)	283.31(8)

емое искажение решетки объясняется присутствием примесных  $Ti^{3+}$  (0.67 Å) ионов и, возможно,  $V^{3+}$  (0.64 Å) [29, 30]. Полученные данные подтверждают факт внедрения ванадия в решетку диоксида титана с образованием твердого раствора  $Ti_{1-x}V_xO_2(B)$  ( $x = 0.02; 0.04$ ). Наблюдаемое увеличение объема ячейки  $TiO_2(B)$  потенциально способно компенсировать структурные напряжения в кристаллической решетке, вызванные внедрением/экстракцией ионов, таких как  $Li^+$ . С другой стороны, согласно данным уточнения, увеличение содержания ванадия до  $V/Ti = 0.06$  (VTO-3) приводит к уменьшению объема элементарной ячейки  $TiO_2(B)$ . Следует отметить, что на дифрактограммах всех образцов присутствуют рефлексы  $TiO_2$  со структурой анатаза (JSCD 21–1272) и аносовита  $Ti_3O_5$  (JSCD 23–0606), образование которых согласно литературному анализу происходит в процессе прокалывания протонированного титаната по схемам  $H_2Ti_3O_7 \rightarrow TiO_2(B) \rightarrow Ti_3O_5$  и  $H_2Ti_3O_7 \rightarrow TiO_2(B) \rightarrow$  анатаз [31]. Так, например, в работе [32] показано, что нанотрубчатый  $TiO_2(B)$  с примесью фазы анатаза может быть синтезирован в результате отжига  $H_2Ti_3O_7$  на воздухе при  $300^\circ C$  в течение 2 ч. В исследовании [33] сообщается о содержащих следы анатаза двустенных нанотрубках  $TiO_2(B)$ , полученных дегидратацией титаната в атмосфере аргона при температуре  $300^\circ C$  в течение 2 ч. Имеются данные о состоящей из наноллистов  $TiO_2(B)$  и анатаза трубчатой архитектуре с иерархической организацией [34], полученной в ходе термообработки  $H_2Ti_3O_7$  при  $350^\circ C$  в течение 2 ч на воздухе. С другой стороны, в работе [35] представлена не содержащая примесей стержнеобразная наноструктура  $TiO_2(B)$ , получение которой осуществляли при  $500^\circ C$  в течение 10 ч. Авторами [36] синтезированы наночастицы однофазного  $TiO_2(B)$  в результате дегидратации  $H_2Ti_3O_7$  в атмосфере воздуха при  $400^\circ C$  в течение 4 ч. Таким образом, из литературы следует, что диоксид титана со структурой бронз может быть получен в результате отжига протонированного тита-

ната при температуре от  $300$  до  $500^\circ C$ . При этом  $TiO_2(B)$  является метастабильной фазой и при нагревании необратимо переходит в анатаз. Совокупность данных демонстрирует зависимость температуры структурной трансформации  $TiO_2(B)$  в анатаз от ряда факторов, а именно вида наноструктуры, размерных характеристик, текстуры поверхности и т. д., которые, в свою очередь, определяются методологией гидротермального синтеза, в частности водородным показателем среды, температурой и временем обработки, природой и физико-химическими особенностями прекурсора и т. п.

Импедансные спектры исследуемых материалов приведены на рис. 5. Для допированных образцов спектры состоят из полукругности в области средних частот, характеризующей собственную проводимость образца и низкочастотной дуги, обусловленной наличием двойного электрического слоя на границе раздела электрод/образец.

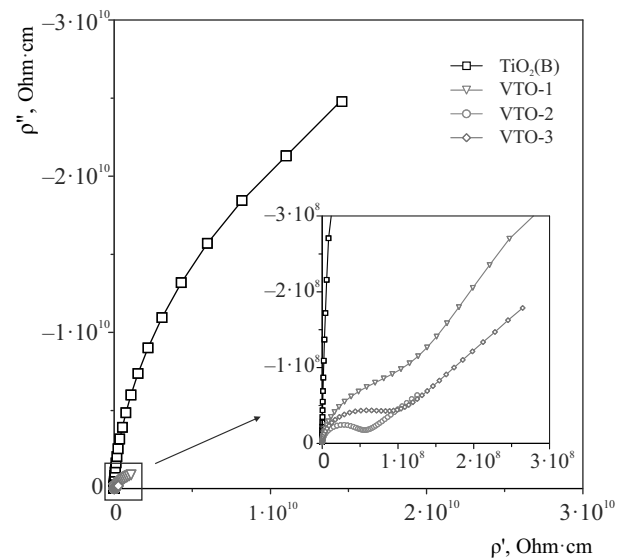


Рис. 5. Импедансные спектры недопированного  $TiO_2(B)$  и допированных ванадием образцов при комнатной температуре (экспериментальные данные обозначены символами, результаты моделирования – сплошными линиями)

Fig. 5. Impedance spectra of undoped  $TiO_2(B)$  and V-doped samples at the room temperature (experimental data are marked by symbols, while solid lines present fitting results)

Удельную проводимость образцов  $\sigma$  определяли по значениям удельного сопро-

тивления  $\rho$ , отвечающего диаметру полуокружности на импедансном спектре в области средних частот. Моделирование спектров осуществляли с использованием параллельно соединенной  $RC_g$ -цепочки ( $C_g$  – объёмная ёмкость образца). Согласно электрофизическим данным, полученным в ходе обработки экспериментальных импедансных спектров, внедрение ионов ванадия в кристаллическую решетку  $TiO_2(B)$  оказывает положительное влияние на его электронные свойства. В частности, удельная проводимость образцов VTO-1 и VTO-2 достигла  $9.29 \cdot 10^{-9}$  и  $1.70 \cdot 10^{-8}$  См/см соответственно, что выше по сравнению с недопированным  $TiO_2(B)$  ( $\sigma = 1.54 \cdot 10^{-11}$  См/см). Наблюдаемый эффект обусловлен возникновением дополнительных дефектов (в частности ионов  $Ti^{3+}$ ) в решетке допированного диоксида титана. Следует отметить, что все тестируемые пробы включают 30 мас.% связующего на основе политетрафторэтилена, обладающего ярко выраженными диэлектрическими свойствами ( $\sigma = 10^{-15} - 10^{-16}$  См/см). В этой связи абсолютные значения удельной проводимости исследуемых образцов должны быть выше рассчитанных.

*Электрохимические характеристики электродов из  $TiO_2(B)$ , допированного ванадием*

На рис. 6, а представлены циклические вольтамперограммы с первого по десятый цикл для электрода из VTO-2. Согласно [8] так называемые S-пики в катодных областях ЦВ-кривых при 1.49 и 1.58 В и соответствующие им анодные максимумы вблизи 1.57 и 1.62 В обусловлены внедрением/экстракцией лития в/из решетку(и) диоксида титана. Следует отметить высокую симметричность S-пигов на катодной и анодной ветвях вольтамперограмм, свидетельствующую о практически полной экстракции внедренных ионов лития. Присутствие катодного и слабого анодного А-пигов при 1.72 и 1.81 В соответственно на ЦВ-кривых обусловлено литированием/

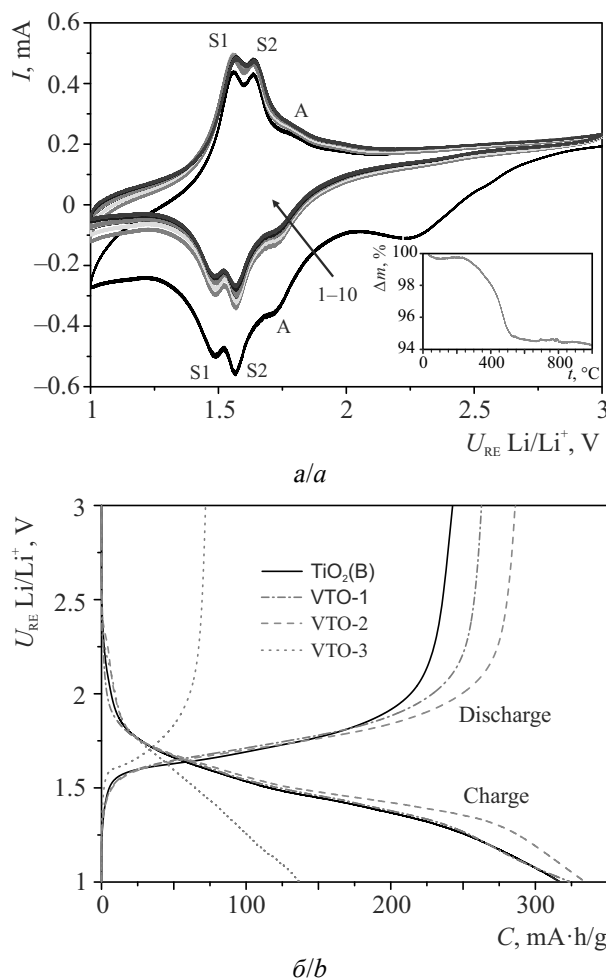


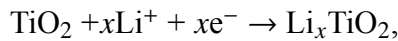
Рис. 6. Циклические вольтамперограммы с первого по десятый цикл электрода из VTO-2 образца при скорости развертки 100 мкВ/с (а) (на вставке представлены результаты термогравиметрического анализа для VTO-2) и кривые заряда/разряда первого цикла при плотности тока 0.45С (б) для недопированного  $TiO_2(B)$  и допированных ванадием образцов

Fig. 6. Cyclic voltammograms of the VTO-2 electrode for the first ten cycles at a scan rate of  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (а) (the insert shows thermogravimetric analysis for VTO-2), initial charge/discharge voltage profiles (б) of undoped and V-modified samples at a current rate of 0.45C

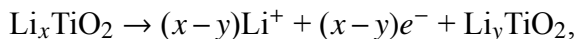
делитированием примесной фазы анатаза [8]. Катодный максимум вблизи 2.24 В не имеет пары на анодной ветви, а следовательно, характеризует необратимый электрохимический процесс. Согласно литературным данным [37], его происхождение определяется присутствием остаточной воды и/или углеродных молекул и радикалов, сорбированных на поверхности диоксида титана с наноразмерной структурой. Действительно, тер-

могравиметрический анализ (см. рис. 6, а, вставка) показывает, что даже после отжига при 350°C в течение 3 ч для VTO-2 регистрируется потеря массы, продолжающаяся до 500°C. Схожие экспериментальные результаты представлены в статье [37], где образцы TiO<sub>2</sub>(B) получали в ходе дегидратации H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> при 400°C на протяжении вплоть до 24 ч. По данным авторов работы, даже после такой продолжительной термообработки для TiO<sub>2</sub>(B) были обнаружены потери в массе.

Профили заряда/разряда первого цикла (см. рис. 6, б) для электродов на основе допированного и недопированного TiO<sub>2</sub>(B) имеют типичный для диоксида титана в модификации бронз вид кривых, на которых присутствуют участки с малым углом наклона при 1.5 В. При этом задержку при потенциале выше 1.74 В на гальваностатических кривых образцов VTO-1 и VTO-2 следует отнести к вкладу анатаза. Согласно [38] процесс внедрения ионов лития в структуру диоксида титана в результате заряда может быть описан как:



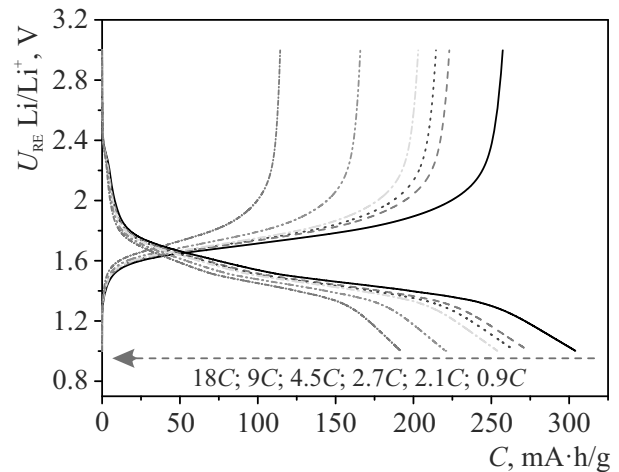
а процесс их экстракции при разряде:



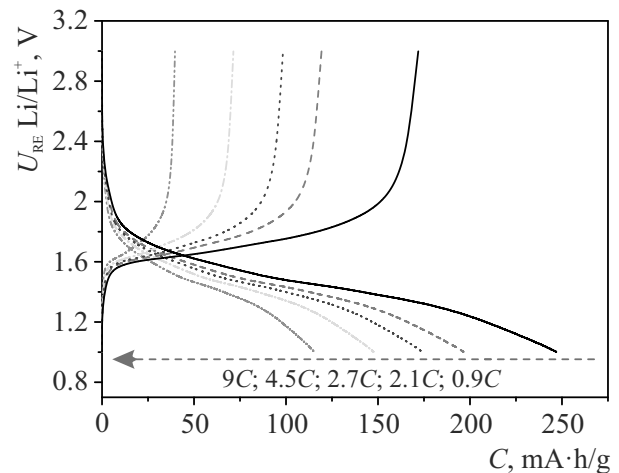
где  $x$  и  $y$  – коэффициенты внедрения и экстракции ионов лития.

Начальные значения зарядной и разрядной ёмкости мезопористых нанотрубок немодифицированного TiO<sub>2</sub>(B) составляют 317 и 243 мА·ч/г при скорости циклирования 0.45C, что отвечает кулоновской эффективности на уровне 76.7%. В то же время для VTO-1 и VTO-2 отмечается повышенная обратимость электрохимического процесса. При этом наилучшее поведение продемонстрировал образец VTO-2, начальная ёмкость которого при внедрении и экстракции лития достигла 334 и 286 мА·ч/г, что соответствует эффективности на уровне 85.6%. С увеличением токовой нагрузки до значений 0.9C, 2.1C, 2.7C, 4.5C и 9C на электроде из VTO-2 (рис. 7, а) было реализовано 257,

223, 214, 203 и 166 мА·ч/г, что соответствует 89.9, 77.9, 74.8, 70.9 и 58.1% от ёмкости первоначального разряда при 0.45C. В то же время для недопированного диоксида титана (рис. 7, б) эти значения оказались существенно скромнее: 172, 120, 98, 71 и 40 мА·ч/г. Кроме того, даже при высокой токовой нагрузке около 18C допированный ванадием



a/a



b/b

Рис. 7. Зависимость обратимой ёмкости от величины токовой нагрузки (указаны на рисунке) для электродов на основе VTO-2 образца (а) и немодифицированного диоксида титана (б)

Fig. 7. The dependence of reversible capacity on applied current load (shown in the figure) for VTO-2 (a) electrodes and undoped (b) electrodes

образец VTO-2 продемонстрировал ёмкость на уровне 114 мА·ч/г. Выраженный благоприятный эффект от введения в структуру TiO<sub>2</sub>(B) ванадия сохраняется и при последующем циклировании (рис. 8). Так, обратимая

ёмкость электрода на основе VTO-2 после 100 циклов заряда/разряда при 9C все еще составляет 133 мА·ч/г, а эффективность циклирования превышает 98.9%.

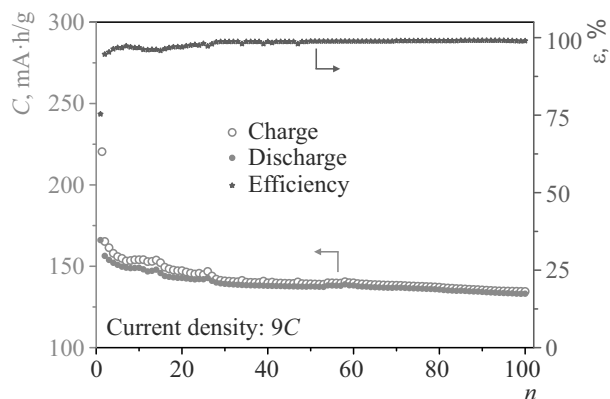


Рис. 8. Результаты 100-кратного циклирования VTO-2 электрода при скорости 9C (процессы внедрения и экстракции лития отмечены пустыми и заполненными символами соответственно)

Fig. 8. The results of 100-fold cycling for VTO-2 electrode at a rate of 9C (the processes of lithium insertion and extraction are marked by empty and filled symbols, respectively)

Наблюдаемый феномен обусловлен:

- различием в размерах ионных радиусов  $Ti^{3+}$  (0.67 Å),  $V^{3+}$  (0.64 Å) и  $Ti^{4+}$  (0.604 Å), приводящем в результате допирования к удлинению связи металл–кислород и расширению пустот в кристаллической решетке  $TiO_2(B)$ , что обеспечивает повышенную стабильность и эффективность при циклировании, облегчает диффузию и увеличивает подвижность ионов лития;
- присутствием в допированном ванадием диоксиде титана примесных ионов  $Ti^{3+}$ , вызывающих существенное увеличение проводимости материала.

Результаты настоящего исследования, посвященного изучению взаимосвязи между допированием диоксида титана в модификации бронз ванадием и его физико-химическими свойствами, находятся в соответствии с полученными ранее данными (табл. 2) и подтверждают строгую корреляцию между ионным радиусом и степенью окисления

Таблица 2 / Table 2

Рабочие характеристики электродов на основе допированного  $TiO_2(B)$  в зависимости от типа допанта и метода синтеза

The dependence of electrochemical parameters for electrodes based on doped  $TiO_2(B)$  on the type of doping agent and synthesis technique

Допант	Метод синтеза	Начальная ёмкость (скорость), мА·ч/г	Обратимая ёмкость (цикл, скорость), мА·ч/г	Ссылка
C	Гидротермальный	567 (0.15C)	204 (280, 6C)	[2]
N/B	Ионотермальный	279 (0.9C)	140 (500, 36C)	[3]
P*	Гидротермальный	712 (0.5C)	153 (3000, 10C)	[9]
N	Сольвотермальный	278 (0.5C)	116 (1000, 20C)	[39]
Nb	Распылительная сушка	273 (0.5C)	115 (100, 50C)	[15]
Fe**	Гидротермальный	490 (0.1C)	170 (15, 5C)	[16]
Cu	Гидротермально-микроволновой	319 (0.5C)	120 (2000, 10C)	[17]
Co/V	Гидротермальный	265 (0.5C)	256 (50, 0.5C)	[18]
Zr	Гидротермальный	250 (0.1C)	107 (10, 5C)	[40]
V	Гидротермальный	334 (0.45C)	133 (100, 9C)	Настоящая работа

\* Данные приведены для широкого диапазона потенциалов 0.01–3.0 В.

\*\* Результаты представлены для узкого интервала напряжений 1.2–2.2 В.

допирующего элемента, с одной стороны, и рабочими показателями твердого раствора на основе  $\text{TiO}_2(\text{B})$  как анодного материала ЛИА, с другой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе гидротермальным способом получены нанотрубки (диаметр 10–40 нм, толщина стенок 3–4 нм) допированного ванадием диоксида титана в кристаллической модификации бронз с высокой удельной площадью поверхности ( $179.1 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и мезопористостью (средний диаметр пор равен 4.7 нм и 18.9 нм, объем пор –  $1.02 \text{ см}^3/\text{г}$ ). По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, допированные образцы характеризуются наличием  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{V}^{5+}$  состояний. Анализ дифракционных картин материалов показывает, что внедрение ионов ванадия в позиции  $\text{Ti}^{4+}$  вплоть до атомного соотношения  $\text{V}/\text{Ti}=0.04$  сопровождается увеличением объема элементарной ячейки

## БЛАГОДАРНОСТИ

За участие в проведении экспериментов авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН кандидату химических наук А. В. Герасименко и кандидату химических наук Т. А. Кайдаловой. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10017). Данные рентгенофазового анализа получены на оборудовании ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» (г. Владивосток) в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 0205-2019-0005).

$\text{TiO}_2(\text{B})$ . Фиксируемое образование ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в структуре допированного диоксида титана приводит к увеличению его проводимости на три порядка. В ходе электрохимических испытаний обнаружен положительный эффект замещения доли титана ванадием на циклические и мощностные характеристики  $\text{TiO}_2(\text{B})$  как анода литий-ионного аккумулятора. В частности, после 100 циклов заряда/разряда при постоянной токовой нагрузке 9С обратимая ёмкость на электроде из допированного ванадием диоксида титана достигала  $133 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . Более того, V-замещенная производная  $\text{TiO}_2(\text{B})$  сохраняет удельную ёмкость на уровне  $114 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$  даже при высокой скорости циклирования 18С. Основными причинами такого поведения допированного  $\text{TiO}_2(\text{B})$  являются:

- а) повышенная стабильность структуры при внедрении/экстракции лития;
- б) улучшенная электропроводность;
- в) облегченная диффузия и подвижность ионов  $\text{Li}^+$ .

## ACKNOWLEDGEMENTS

For technical guiding of XRD experiments, the authors are grateful to colleagues: PhD Andrei V. Gerasimenko and PhD Taisiya A. Kaidalova. This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 19-73-10017). The XRD data were collected under encouragement of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. 0205-2019-0005) using equipment of Core Faculty “Far Eastern Center of Structural Investigations” (Vladivostok, Russia).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Y., Shen J., Li J., Liu S., Yu D., Xu R., Fu W.-F., Lv X.-J. Constructing a novel strategy for carbon-doped  $\text{TiO}_2$  multiple-phase nanocomposites toward superior electrochemical performance for lithium ion batteries and the hydrogen evolution reaction // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5. P. 7055–7063. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA01184A>
2. Chen C., Hu X., Zhang B., Miao L., Huang Y. Architectural design and phase engineering of N/B-codoped  $\text{TiO}_2(\text{B})$ /anatase nanotube assemblies for high-rate and long-life lithium storage // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3. P. 22591–22598. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA06884C>
3. Fehse M., Ventosa E. Is  $\text{TiO}_2(\text{B})$  the future of titanium-based battery materials? // ChemPlusChem. 2015. Vol. 80. P. 785–795. DOI: <https://doi.org/10.1002/cplu.201500038>
4. Lewis C. S., Ru Li Y., Wang L., Li J., Stach E. A., Takeuchi K. J., Marschilok A. C., Takeuchi E. S., Wong S. S. Correlating titania nanostructured morphologies with performance as anode materials for lithium-ion batteries // ACS Sustainable



- Chem. Eng. 2016. Vol. 4. P. 6299–6312. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00763>
5. Dylla A. G., Henkelman G., Stevenson K. J. Lithium insertion in nanostructured TiO<sub>2</sub>(B) architectures // *Acc. Chem. Res.* 2013. Vol. 46. P. 1104–1112. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar300176y>
  6. Yan W., Zou Y., Zhou H., Wang L., Meng X. Synergistic effect of sodium ions and fluoride ions on synthesis of pure-phase TiO<sub>2</sub>(B) nanorings // *J. Nanopart. Res.* 2017. Vol. 19. Article ID 192. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3889-4>
  7. Dylla A. G., Xiao P., Henkelman G., Stevenson K. J. Morphological dependence of lithium insertion in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>(B) nanoparticles and nanosheets // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3. P. 2015–2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz300766a>
  8. Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M. Pseudocapacitive lithium storage in TiO<sub>2</sub>(B) // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 1248–1255. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm048249t>
  9. Cao M., Tao L., Lv X., Bu Y., Li M., Yin H., Zhu M., Zhong Z., Shen Y., Wang M. Phosphorus-doped TiO<sub>2</sub>-B nanowire arrays boosting robust pseudocapacitive properties for lithium storage // *J. Power Sources.* 2018. Vol. 396. P. 327–334. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.012>
  10. Huang J. P., Yuan D. D., Zhang H. Z., Cao Y. L., Li G. R., Yang H. X., Gao X. P. Electrochemical sodium storage of TiO<sub>2</sub>(B) nanotubes for sodium ion batteries // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. P. 12593–12597. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3RA42413H>
  11. Иванищев А. В. Подходы к созданию электродов на основе интеркаляционных соединений лития // *Электрохимическая энергетика.* 2018. Т. 18, № 2. С. 51–76. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-2-51-76>
  12. Meng Y., Wang D., Wei Y., Zhu K., Zhao Y., Bian X., Du F., Liu B., Gao Y., Chen G. Competition between insertion of Li<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup>: An example of TiO<sub>2</sub>-B nanowires for Mg rechargeable batteries and Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> hybrid-ion batteries // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 346. P. 134–142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.033>
  13. Liu Y., Guo M., Liu Z., Wei Q., Wei M. Rapid and facile synthesis of hierarchically mesoporous TiO<sub>2</sub>-B with enhanced reversible capacity and rate capability // *J. Mater. Chem. A.* 2018. Vol. 6. P. 1196–1200. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA09264D>
  14. Zhang Z., Zhou Z., Nie S., Wang H., Peng H., Li G., Chen K. Flower-like hydrogenated TiO<sub>2</sub>(B) nanostructures as anode materials for high-performance lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 267. P. 388–393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.121>
  15. Ventosa E., Mei B., Xia W., Muhler M., Schuhmann W. TiO<sub>2</sub>(B)/anatase composites synthesized by spray drying as high performance negative electrode material in Li-Ion batteries // *ChemSusChem.* 2013. Vol. 6. P. 1312–1315. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201300439>
  16. Grosjean R., Fehse M., Pigeot-Remy S., Stievano L., Monconduit L., Cassaignon S. Facile synthetic route towards nanostructured Fe–TiO<sub>2</sub>(B), used as negative electrode for Li-ion batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 278. P. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.032>
  17. Zhang Y., Meng Y., Zhu K., Qiu H., Ju Y., Gao Y., Du F., Zou B., Chen G., Wei Y. Copper-doped titanium dioxide bronze nanowires with superior high rate capability for lithium ion batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8. P. 7957–7965. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsmi.5b10766>
  18. Amirsalehi M., Askari M. Influence of vanadium, cobalt-codoping on electrochemical performance of titanium dioxide bronze nanobelts used as lithium ion battery anodes // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2018. Vol. 29. Article ID 13068. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9429-x>
  19. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // *Z. Kristallogr.* 2014. Vol. 229. P. 345–352. DOI: <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
  20. Кузнецов Ф. А., Воронков М. Г., Борисов В. О., Смирнова Т. П. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013. 177 с.
  21. Сафьянова Л. В., Тимаева О. И., Кузьмичева Г. М., Лобанова Н. А., Чумаков Р. Г., Храмов Е. В., Терехова Р. П., Садовская Н. В. Стабилизированные наночастицы диоксида титана: получение, физико-химические, фотокаталитические и антимикробные свойства // *Российские нанотехнологии.* 2019. Т. 14, № 5–6. С. 19–30. DOI: <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-5-6-19-3>
  22. Shabalina A., Fakhrutdinova E., Chen Y.-W., Lapin I. Preparation of gold-modified F<sub>3</sub>N-TiO<sub>2</sub> visible light photocatalysts and their structural features comparative analysis // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2015. Vol. 75. P. 617–624. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3732-2>
  23. Xie J., Jiang D., Chen M., Li D., Zhu J., Lu X., Yan C. Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO<sub>2</sub> microspheres with visible light photocatalytic activity // *Colloids Surf., A.* 2010. Vol. 372. P. 107–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.037>
  24. Opra D. P., Gnedkov S. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Zheleznov V. V. Zr<sup>4+</sup>/F<sup>-</sup> co-doped TiO<sub>2</sub>(anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2018. Vol. 28. P. 542–547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsC.2018.08.001>
  25. Lucassen F., Koch-Müller M., Taran M., Franz G. Coupled H and Nb, Cr, and V trace element behavior in synthetic rutile at 600°C, 400 MPa

and possible geological application // *Am. Mineral.* 2013. Vol. 98. P. 7–18. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2013.4183>

26. *Benjwal P., Kar K. K.* Removal of methylene blue from wastewater under a low power irradiation source by Zn, Mn co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 98166–98176. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA19353B>

27. *Sekhar M. C., Reddy B. P., Vattikuti S. V. P., Shanmugam G., Ahn C.-H., Park S.-H.* Structural, magnetic, and catalytic properties of Mn-doped titania nanoparticles synthesized by a sol–gel process // *J. Clust. Sci.* 2018. Vol. 29. P. 1255–1267. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1437-8>

28. *Silversmit G., Depla D., Poelman H., Marin G. B., De Gryse R.* Determination of the V 2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V<sup>5+</sup> to V<sup>0+</sup>) // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2004. Vol. 135. P. 167–175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspeC.2004.03.004>

29. *Qiao H., Zhu X., Zheng Z., Liu L., Zhang L.* Synthesis of V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O nanobelts as cathode materials for lithium-ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2006. Vol. 8. P. 21–26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.10.021>

30. *Li G., Pang S., Wang Z., Peng H., Zhang Z.* Synthesis of H<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> single-crystal nanobelts // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. P. 2060–2063. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.200400967>

31. *Lei Y., Li J., Wang Z., Sun J., Chen F., Liu H., Ma X., Liu Z.* Atomic-scale investigation of new phase transformation process in TiO<sub>2</sub> nanofibers // *Nanoscale.* 2017. Vol. 9. P. 4601–4609. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6NR08046D>

32. *Cai Y., Wang H.-E., Huang S.-Z., Jin J., Wang C., Yu Y., Li Y., Su B.-L.* Hierarchical nanotube-constructed porous TiO<sub>2</sub>-B spheres for high performance lithium ion batteries // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. Article ID 11557. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep11557>

33. *Qu J., Cloud J. E., Yang Y., Ding J., Yuan N.* Synthesis of nanoparticles-deposited double-walled TiO<sub>2</sub>-B nanotubes with enhanced performance

for lithium-ion batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6. P. 22199–22208. DOI: <https://doi.org/10.1021/am505893q>

34. *Hu H., Yu L., Gao X., Lin Z., Lou X. W. (D.)* Hierarchical tubular structures constructed from ultrathin TiO<sub>2</sub>(B) nanosheets for highly reversible lithium storage // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8. P. 1480–1483. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5EE00101C>

35. *Коленько Ю. В.* Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов : дис. ... канд. хим. наук / Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. М., 2004. 161 с.

36. *Li X., Li M., Liang J., Wang X., Yu K.* Growth mechanism of hollow TiO<sub>2</sub>(B) nanocrystals as powerful application in lithium-ion batteries // *J. Alloy. Compd.* 2016. Vol. 681. P. 471–476. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.086>

37. *Beuvier T., Richard-Plouet M., Le Granvalet-Mancini M., Brousse T., Crosnier O., Brohan L.* TiO<sub>2</sub>(B) nanoribbons as negative electrode material for lithium ion batteries with high rate performance // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. P. 8457–8464. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic1010192>

38. *Madian M., Eychmüller A., Giebeler L.* Current Advances in TiO<sub>2</sub>-based nanostructure electrodes for high performance lithium ion batteries // *Batteries.* 2018. Vol. 4. Article ID 7. DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries4010007>

39. *Zhang Y., Fu Q., Xu Q., Yan X., Zhang R., Guo Z., Du F., Wei Y., Zhang D., Chen G.* Improved electrochemical performance of nitrogen doped TiO<sub>2</sub>-B nanowires as anode materials for Li-ion batteries // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7. P. 12215–12224. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NR02457A>

40. *Опра Д. П., Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Устинов А. Ю., Подгорбунский А. Б., Соколов А. А.* Влияние изовалентного допирования ионами Zr<sup>4+</sup> на электрохимическое поведение TiO<sub>2</sub>(B) // *Журн. неорг. химии.* 2019. Т. 64, № 5. С. 553–562. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0044457X19050143>

## REFERENCES

1. *Li Y., Shen J., Li J., Liu S., Yu D., Xu R., Fu W.-F., Lv X.-J.* Constructing a novel strategy for carbon-doped TiO<sub>2</sub> multiple-phase nanocomposites toward superior electrochemical performance for lithium ion batteries and the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, pp. 7055–7063. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA01184A>

2. *Chen C., Hu X., Zhang B., Miao L., Huang Y.* Architectural design and phase engineering of N/B-codoped TiO<sub>2</sub>(B)/anatase nanotube assemblies for high-rate and long-life lithium storage. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 22591–22598. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA06884C>

3. *Fehse M., Ventosa E.* Is TiO<sub>2</sub>(B) the future of titanium-based battery materials? *ChemPlusChem*, 2015, vol. 80, pp. 785–795. DOI: <https://doi.org/10.1002/cplu.201500038>

4. *Lewis C. S., Ru Li Y., Wang L., Li J., Stach E. A., Takeuchi K. J., Marschilok A. C., Takeuchi E. S., Wong S. S.* Correlating titania nanostructured morphologies with performance as anode materials for lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, vol. 4, pp. 6299–6312. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00763>

5. *Dylla A. G., Henkelman G., Stevenson K. J.* Lithium insertion in nanostructured TiO<sub>2</sub>(B)

architectures. *Acc. Chem. Res.*, 2013, vol. 46, pp. 1104–1112. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar300176y>

6. Yan W., Zou Y., Zhou H., Wang L., Meng X. Synergistic effect of sodium ions and fluoride ions on synthesis of pure-phase TiO<sub>2</sub>(B) nanorings. *J. Nanopart. Res.*, 2017, vol. 19, article ID 192. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3889-4>

7. Dylla A. G., Xiao P., Henkelman G., Stevenson K. J. Morphological dependence of lithium insertion in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>(B) nanoparticles and nanosheets. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, vol. 3, pp. 2015–2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz300766a>

8. Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M. Pseudocapacitive lithium storage in TiO<sub>2</sub>(B). *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, pp. 1248–1255. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm048249t>

9. Cao M., Tao L., Lv X., Bu Y., Li M., Yin H., Zhu M., Zhong Z., Shen Y., Wang M. Phosphorus-doped TiO<sub>2</sub>-B nanowire arrays boosting robust pseudocapacitive properties for lithium storage. *J. Power Sources*, 2018, vol. 396, pp. 327–334. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.012>

10. Huang J. P., Yuan D. D., Zhang H. Z., Cao Y. L., Li G. R., Yang H. X., Gao X. P. Electrochemical sodium storage of TiO<sub>2</sub>(B) nanotubes for sodium ion batteries. *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, pp. 12593–12597. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3RA42413H>

11. Ivanishchev A. V. Approaches to the creation of electrodes based on lithium intercalation compounds. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 51–76 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-2-51-76>

12. Meng Y., Wang D., Wei Y., Zhu K., Zhao Y., Bian X., Du F., Liu B., Gao Y., Chen G. Competition between insertion of Li<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup>: An example of TiO<sub>2</sub>-B nanowires for Mg rechargeable batteries and Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> hybrid-ion batteries. *J. Power Sources*, 2017, vol. 346, pp. 134–142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.033>

13. Liu Y., Guo M., Liu Z., Wei Q., Wei M. Rapid and facile synthesis of hierarchically mesoporous TiO<sub>2</sub>-B with enhanced reversible capacity and rate capability. *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, pp. 1196–1200. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA09264D>

14. Zhang Z., Zhou Z., Nie S., Wang H., Peng H., Li G., Chen K. Flower-like hydrogenated TiO<sub>2</sub>(B) nanostructures as anode materials for high-performance lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 267, pp. 388–393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.121>

15. Ventosa E., Mei B., Xia W., Muhler M., Schuhmann W. TiO<sub>2</sub>(B) / anatase composites synthesized by spray drying as high performance negative electrode material in Li-Ion batteries. *ChemSusChem*, 2013, vol. 6, pp. 1312–1315. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201300439>

16. Grosjean R., Fehse M., Pigeot-Remy S., Stievano L., Monconduit L., Cassaignon S. Facile synthetic route towards nanostructured Fe–TiO<sub>2</sub>(B), used

as negative electrode for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 278, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.032>

17. Zhang Y., Meng Y., Zhu K., Qiu H., Ju Y., Gao Y., Du F., Zou B., Chen G., Wei Y. Copper-doped titanium dioxide bronze nanowires with superior high rate capability for lithium ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 7957–7965. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10766>

18. Amirsalehi M., Askari M. Influence of vanadium, cobalt-codoping on electrochemical performance of titanium dioxide bronze nanobelts used as lithium ion battery anodes. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2018, vol. 29, article ID 13068. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9429-x>

19. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.*, 2014, vol. 229, pp. 345–352. DOI: <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>

20. Kuznetsov F. A., Voronkov M. G., Borisov V. O., Smirnova T. P. *Fundamental bases of chemical vapour deposition processes of films and structures for nanoelectronics*. Novosibirsk, Izdatel'stvo SO RAN, 2013. 177 p. (in Russian).

21. Safyanova L. V., Timaeva O. I., Kuz'micheva G. M., Lobanova N. A., Chumakov R. G., Khramov E. V., Terekhova R. P., Sadovskaya N. V. Stabilized titanium dioxide nanoparticles: production, physicochemical, photocatalytic and antimicrobial properties. *Russ. Nanotechnol.*, 2019, vol. 14, no. 5–6, pp. 19–30. DOI: <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-5-6-19-3> (in Russian).

22. Shabalina A., Fakhrutdinova E., Chen Y.-W., Lapin I. Preparation of gold-modified F<sub>12</sub>N-TiO<sub>2</sub> visible light photocatalysts and their structural features comparative analysis. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2015, vol. 75, pp. 617–624. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3732-2>

23. Xie J., Jiang D., Chen M., Li D., Zhu J., Lu X., Yan C. Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO<sub>2</sub> microspheres with visible light photocatalytic activity. *Colloids Surf., A*, 2010, vol. 372, pp. 107–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.037>

24. Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Zhelezov V. V. Zr<sup>4+</sup> / F<sup>-</sup> co-doped TiO<sub>2</sub>(anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2018, vol. 28, pp. 542–547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsC.2018.08.001>

25. Lucassen F., Koch-Müller M., Taran M., Franz G. Coupled H and Nb, Cr, and V trace element behavior in synthetic rutile at 600°C, 400 MPa and possible geological application. *Am. Mineral*, 2013, vol. 98, pp. 7–18. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2013.4183>

26. Benjwal P., Kar K. K. Removal of methylene blue from wastewater under a low power irradiation

source by Zn, Mn co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 98166–98176. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA19353B>

27. Sekhar M. C., Reddy B. P., Vattikuti S. V. P., Shanmugam G., Ahn C.-H., Park S.-H. Structural, magnetic, and catalytic properties of Mn-doped titania nanoparticles synthesized by a sol–gel process. *J. Clust. Sci.*, 2018, vol. 29, pp. 1255–1267. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1437-8>

28. Silversmit G., Depla D., Poelman H., Marin G. B., De Gryse R. Determination of the V 2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V<sup>5+</sup> to V<sup>0+</sup>). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2004, vol. 135, pp. 167–175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspeC.2004.03.004>

29. Qiao H., Zhu X., Zheng Z., Liu L., Zhang L. Synthesis of V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O nanobelts as cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 21–26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.10.021>

30. Li G., Pang S., Wang Z., Peng H., Zhang Z. Synthesis of H<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> single-crystal nanobelts. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, pp. 2060–2063. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejiC.200400967>

31. Lei Y., Li J., Wang Z., Sun J., Chen F., Liu H., Ma X., Liu Z. Atomic-scale investigation of new phase transformation process in TiO<sub>2</sub> nanofibers. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, pp. 4601–4609. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6NR08046D>

32. Cai Y., Wang H.-E., Huang S.-Z., Jin J., Wang C., Yu Y., Li Y., Su B.-L. Hierarchical nanotube-constructed porous TiO<sub>2</sub>-B spheres for high performance lithium ion batteries. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, article ID 11557. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep11557>

33. Qu J., Cloud J. E., Yang Y., Ding J., Yuan N. Synthesis of nanoparticles-deposited double-walled TiO<sub>2</sub>-B nanotubes with enhanced performance for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014,

vol. 6, pp. 22199–22208. DOI: <https://doi.org/10.1021/am505893q>

34. Hu H., Yu L., Gao X., Lin Z., Lou X. W. (D.) Hierarchical tubular structures constructed from ultrathin TiO<sub>2</sub>(B) nanosheets for highly reversible lithium storage. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, pp. 1480–1483. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5EE00101C>

35. Kolen'ko Yu. V. *Synthesis of titanium dioxide nanocrystalline materials using hydrothermal and supercritical solutions*. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Moscow, 2004. 161 p. (in Russian).

36. Li X., Li M., Liang J., Wang X., Yu K. Growth mechanism of hollow TiO<sub>2</sub>(B) nanocrystals as powerful application in lithium-ion batteries. *J. Alloy. Compd.*, 2016, vol. 681, pp. 471–476. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.086>

37. Beuvier T., Richard-Plouet M., Le Granvalet-Mancini M., Brousse T., Crosnier O., Brohan L. TiO<sub>2</sub>(B) nanoribbons as negative electrode material for lithium ion batteries with high rate performance. *Inorg. Chem.*, 2010, vol. 49, pp. 8457–8464. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic1010192>

38. Madian M., Eychmüller A., Giebeler L. Current Advances in TiO<sub>2</sub>-based nanostructure electrodes for high performance lithium ion batteries. *Batteries*, 2018, vol. 4, article ID 7. DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries4010007>

39. Zhang Y., Fu Q., Xu Q., Yan X., Zhang R., Guo Z., Du F., Wei Y., Zhang D., Chen G. Improved electrochemical performance of nitrogen doped TiO<sub>2</sub>-B nanowires as anode materials for Li-ion batteries. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 12215–12224. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NR02457A>

40. Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Ustinov A. Yu., Podgorbunsky A. B., Sokolov A. A. Effect of isovalent doping by Zr<sup>4+</sup> ions on the electrochemical behavior of TiO<sub>2</sub>(B). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 5, pp. 680–687. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0044457X19050143>

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Опра Денис Павлович** – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (924) 252-68-96, e-mail: [dZopra@gmail.com](mailto:dZopra@gmail.com)

**Гнеденков Сергей Васильевич** – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (423) 231-18-89, e-mail: [svg21@hotmail.com](mailto:svg21@hotmail.com)

**Синебрюхов Сергей Леонидович** – доктор химических наук, доцент, заместитель директора, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (423) 221-53-45, e-mail: [sls@ich.dvo.ru](mailto:sls@ich.dvo.ru)

**Соколов Александр Александрович** – младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (914) 691-31-03, e-mail: [alexsookol90@mail.ru](mailto:alexsookol90@mail.ru)

**Подгорбунский Анатолий Борисович** – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (902) 486-16-53, e-mail: [pab@ich.dvo.ru](mailto:pab@ich.dvo.ru)

**Курявый Валерий Георгиевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (902) 489-75-78, e-mail: kvg@ich.dvo.ru

**Майоров Виталий Юрьевич** – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (423) 221-52-95, e-mail: 024205@inbox.ru

**Машталяр Дмитрий Валерьевич** – кандидат технических наук, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (908) 440-47-88, e-mail: madiva@inbox.ru

**Устинов Александр Юрьевич** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (914) 687-33-07, e-mail: all\_vl@mail.ru

#### **Библиографическое описание статьи**

*Опра Д. П., Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Соколов А. А., Подгорбунский А. Б., Курявый В. Г., Майоров В. Ю., Машталяр Д. В., Устинов А. Ю.* Допированный ванадием диоксид титана со структурой бронз как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов с улучшенными циклическими и мощностными характеристиками // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 1. С. 3–19. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-3-19>

#### **For citation**

Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Sokolov A. A., Podgorbunsky A. B., Kuryavyi V. G., Mayorov V. Yu., Mashtalyar D. V., Ustinov A. Yu. Vanadium-Doped Bronze Titanium Dioxide as Anode Material for Lithium-ion Batteries with Enhanced Cycleability and Rate Performance. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 3–19 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-3-19>

УДК 546.56

## НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ С БУСОФИТОВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ТИТАНОМ

**В. Г. Гоффман**<sup>1,2✉</sup>, **В. В. Слепцов**<sup>2</sup>, **А. В. Гороховский**<sup>1,2</sup>, **Н. В. Горшков**<sup>1</sup>, **Н. Н. Ковыньёва**<sup>1</sup>,  
**А. В. Севрюгин**<sup>1</sup>, **М. А. Викулова**<sup>1</sup>, **А. М. Байняшев**<sup>1</sup>, **А. Д. Макарова**<sup>1</sup>, **Ч. Зо Лвин**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.»  
410054, Россия, Саратов, Политехническая, 77

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»  
125993, Россия, Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, 4

✉ E-mail: [vgoff@rambler.ru](mailto:vgoff@rambler.ru)

Поступила в редакцию: 20.02.2020 / Принята: 01.03.2020 / Опубликовано: 31.03.2020

Исследованы электрохимические характеристики макетных накопителей энергии, изготовленные на основе электродов, состоящих из исходного и модифицированного титаном графитового тканого материала «бусофит». Показано, что модифицирование бусофита увеличивает величину рабочего напряжения, удельные значения ёмкостных и энергетических характеристик.

*Ключевые слова:* модифицирование, бусофит, графит, импеданс, композит, диэлектрическая проницаемость, накопитель энергии.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

### Energy Storage with Titanium Modified Busopytic Electrodes

**Vladimir G. Goffman**<sup>1,2</sup>, Scopus Author ID: 6505761805, [vgoff@mail.ru](mailto:vgoff@mail.ru)  
**Vladimir V. Sleptsov**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>, [08fraktal@inbox.ru](mailto:08fraktal@inbox.ru)  
**Alexander V. Gorokhovskiy**<sup>1,2</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>, [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru)  
**Nikolai V. Gorshkov**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>, [navigator03@rambler.ru](mailto:navigator03@rambler.ru)  
**Natalya N. Kovyneva**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-8866-6127>, [k.natasha\\_86@bk.ru](mailto:k.natasha_86@bk.ru)  
**Aleksandr V. Sevryugin**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8916-6741>, [vsevalord@mail.ru](mailto:vsevalord@mail.ru)  
**Mariya A. Vikulova**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>, [vikulovama@yandex.ru](mailto:vikulovama@yandex.ru)  
**Alexey M. Bainyashov**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>, [ambal281191@gmail.com](mailto:ambal281191@gmail.com)  
**Anna D. Makarova**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>, [gnmak@mail.ru](mailto:gnmak@mail.ru)  
**Kyaw Zaw Lwin**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9540-4347>, [kyawzawlwin12390@gmail.com](mailto:kyawzawlwin12390@gmail.com)

<sup>1</sup>The Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

<sup>2</sup>Moscow Aviation Institute (National Research University)  
4 Volokolamskoe Shosse, A-80, GSP-3, Moscow 125993, Russia

Received: 20 February 2020 / Accepted: 01 March 2020 / Published: 31 March 2020

The work is devoted to the study of the electrochemical characteristics of prototype energy storage devices made on the basis of electrodes consisting of titanium-modified graphite woven material «busofit». It is shown that the modification increases the specific values of the capacitance and the magnitude of the operating voltage.

*Keywords:* modification, busofit, graphite, impedance, composite, dielectric constant, energy storage.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32>

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется созданию компактных накопителей энергии (НЭ), имеющих минимальный объём и вес и в то же время обладающих большой величиной запасённой энергии, большим количеством циклов зарядки-разрядки и сроком службы, сравнимым со сроком службы электронных устройств, в которых предполагается их применение. Также важной характеристикой накопителей энергии является их стоимость, которая зависит как от стоимости отдельных материалов и узлов НЭ, так и от стоимости технологических процессов, применяемых при изготовлении последних.

На наш взгляд, применение рулонных технологий при изготовлении электродных материалов, их модификации и обработке, а также в процессе изготовления самих накопителей энергии является перспективным с коммерческой и технологической точек зрения. Для рулонной технологии изготовления электродов подходит «сравнительно новый» в электрохимической технологии тканый графитовый материал, названный «бусофит» [1–3]. В настоящей работе в качестве материала для электродов электролитических ячеек макетных НЭ использована ткань типа Бусофит ТМ-04 на основе углеродных волокон, которая имеет высокие значения эффективной площади поверхности. С целью снижения электрического сопротивления и увеличения ёмкостных характеристик волокно ткани модифицировали в вакууме методом магнетронного распыления титановой мишени. При дальнейшей обработке титановая плёнка на поверхности волокон бусофита может окисляться до диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) [4–8]. Также возможна дополнительная обработка получаемой модифицированной титаном бусофитовой ленты в растворах кислот и щелочей для образования тонкого (толщиной от десятков до сотен нанометров) диэлектрического слоя с высокой диэлектрической проницаемостью, который позволит в дальнейшем увеличить рабочее напряжение на конденсаторных структу-

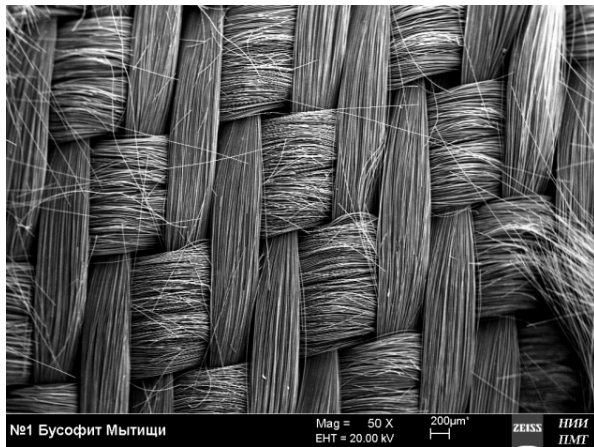
рах. Применение углеродной ткани в качестве электродного материала позволит также использовать её основное механическое свойство – гибкость. Гибкую ленту можно непрерывно и легко перемещать в технологической цепочке при напылении на её поверхность титана, перемещать из ванны в ванну при её модификации в растворах.

Настоящая работа посвящена определению электрохимических и электрофизических характеристик макетных накопителей энергии, собранных по планарной и рулонной технологиям с электродами из модифицированного титаном бусофита. В работе также освещены некоторые технологические процессы изготовления и дополнительного модифицирования бусофитовой ленты и её основные характеристики.

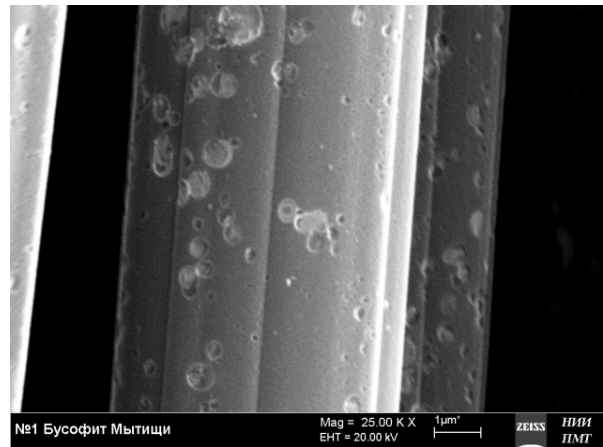
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали углеродную ткань Бусофит ТМ-04 производства ОАО «Светлогорск Химволокно» (г. Светлогорск, Республика Беларусь). Бусофит изготавливался на основе ткани из вискозной технической нити путем карбонизации и последующей активации (ТУ РБ 00204056-108-95). Он находит широкое применение как углеволокнистый сорбент и активированный углеволок. Толщина такого материала 0.2–1.5 мм, удельная поверхность по ВЕТ составляет 550–800 м<sup>2</sup>/г. Текстильная структура представляет собой довольно рыхлую ткань (рис. 1, а, б) с поверхностной плотностью 790 г/м<sup>2</sup>.

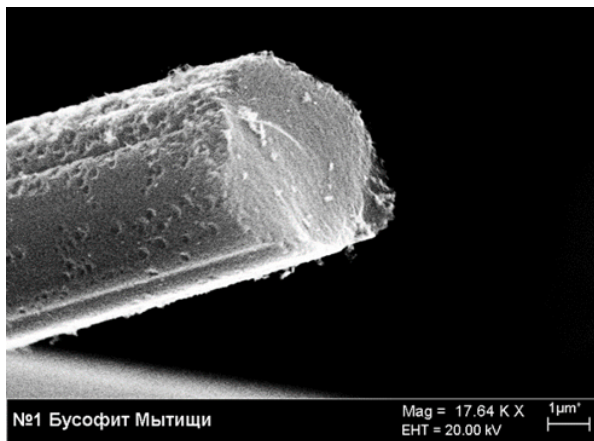
Модификация бусофита проводилась способом вакуумного напыления титана с помощью магнетронных источников при давлении  $8 \cdot 10^{-2}$ – $10^{-4}$  мм рт. ст. и конденсации его паров на углеродную тканевую ленту на базе «Московского авиационного института (Национального исследовательского университета)» (г. Москва). Магнетронное распыление обеспечивало хорошую адгезию осаждаемых слоёв, возможность осаждения многослойных покрытий, большие размеры обрабатываемых образцов, отсут-



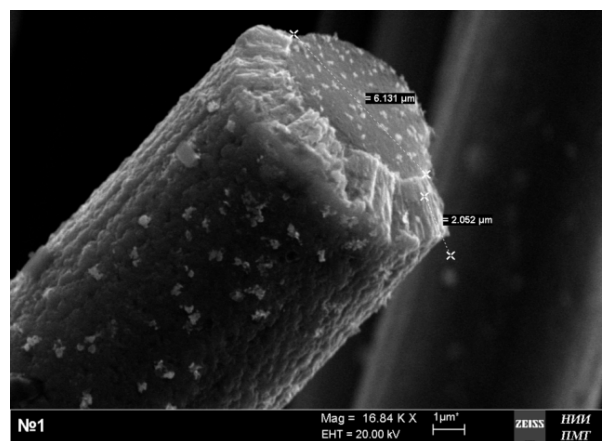
*a/a*



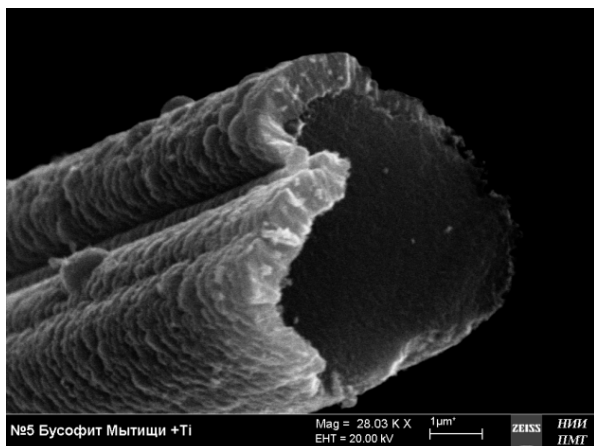
*б/б*



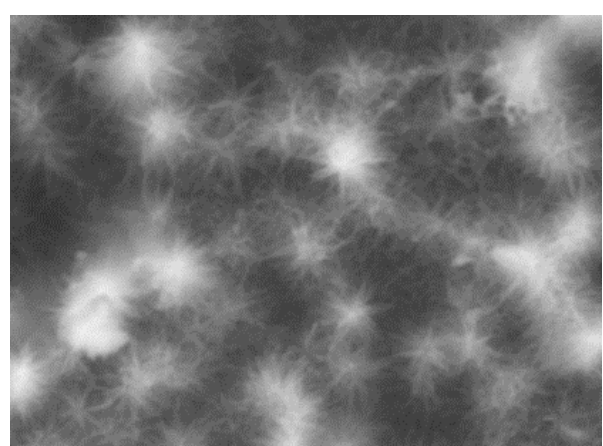
*в/с*



*г/д*



*д/е*



*е/ф*

Рис. 1. Микрофотографии рельефа поверхности бусофита исходного (*a, б*), модифицированного титаном (*в, г*) методом магнетронного напыления с последующей обработкой методом химического травления (*д, е*)

Fig. 1. SEM of the surface relief of the initial (*a, b*) busophyte modified with titanium (*c, d*) by magnetron sputtering method followed by chemical etching (*e, f*)



ствие высоких температур на обрабатываемой поверхности, капельной составляющей и невысокую скорость распыления материала, что позволяло контролировать процесс роста плёнки и получать широкий спектр толщин покрытия – от долей до единиц микрометра. Толщина напыленной пленки составляла примерно 2 мкм при диаметре нити бусофита около 6 мкм (рис. 1, в, з). Нанесение металлических слоёв на углеродный материал типа «Бусофит» позволяло сформировать токоёмные элементы, которые имели минимальное сопротивление контакта металлического титанового слоя бусофита, а также снижало сопротивление на контакте между слоями бусофита и токоёмными элементами.

Для формирования дополнительного активного слоя на поверхности титанового покрытия бусофит, модифицированный титаном, помещали в мерный стакан с водным раствором соляной кислоты (концентрация 35.5%) для травления и формирования на поверхности титана слоя (рис. 1, д, е), обладающего повышенной реакционной способностью [9]. Обработку в растворе кислоты проводили при температуре 50°C. В зависимости от времени обработки получали разный рельеф поверхности. После этого образцы бусофитовых электродов промывали и сушили при температуре 45°C. Далее проводили химическую обработку полученных электродов в 5М водном растворе КОН в течение 5–10 мин при температуре 60°C [10].

Для изучения морфологии поверхности исходного и модифицированного бусофита использовали электронные сканирующие микроскопы Zeiss EVO 40 («Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH», Германия) и Aspex Explorer («ASPPEX», США).

Циклические потенциодинамические исследования проводили на импедансметре-потенциостате Novocontrol Alpha AN («Novocontrol Technologies», Германия) при скоростях развёртки потенциала от 0.1 до 100 мВ/с и максимальных напряжениях до 6 В.

Ёмкость макетных накопителей энергии рассчитывали по графикам зависимостей  $I(t)$  с использованием программы Origin Pro 8 по следующей формуле:

$$C = \frac{\int_{t_1}^{t_2} i dt}{\Delta E}, \quad (1)$$

где  $C$  – ёмкость макета конденсатора, Ф;  $t_1$  и  $t_2$  – соответственно время начала и конца зарядного или разрядного циклов, с;  $i$  – величина электрического тока как функция времени, А;  $t$  – время, с;  $\Delta E$  – окно потенциалов, в котором снималась вольтамперограмма, В.

Вольт-фарадные характеристики получали из циклических потенциодинамических зависимостей путём пересчёта по формуле [11]:

$$C = 4I/(v\Delta\Phi), \quad (2)$$

где  $C$  – дифференциальная удельная ёмкость, Ф, приходящаяся на один электрод, как функция времени или скорости  $v$ ;  $I$  – ток, текущий через ячейку, А, как функция времени и скорости развёртки  $v$ ;  $v$  – скорость развёртки напряжения, В/с;  $m$  – суммарная масса электродов, г. Считалось, что вольт-фарадные характеристики при скоростях развёртки потенциалов 0.1–10 мВ/с являются равновесными и изменение тока  $I$  пропорционально изменению ёмкости  $C$ .

Удельная энергия  $E$ , Вт·ч/кг, отданная конденсатором при разряде на фиксированное сопротивление, рассчитывалась по соотношению:

$$E = \frac{CU^2}{2}, \quad (3)$$

где  $C$  – удельная ёмкость, Ф;  $U$  – напряжение, до которого заряжался накопитель энергии, В.

Частотные зависимости комплексного импеданса  $Z^* = (Z' + i \cdot Z'')$  изготовленных макетных НЭ исследовали с помощью импедансметра Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies GmbH&Co KG, Германия) при шаговом изменении частоты в диапазоне от 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой измеряемого сигнала от 10 до 50 мВ. По измеренным значениям импеданса  $Z'$

и  $Z''$  строили годографы импеданса в координатах Коула – Коула, вычисляли внутреннее сопротивление НЭ ESR и частотные зависимости ёмкости.

В качестве электролита в макетных НЭ использовали как полимерный композит на основе фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК) и поливинилового спирта (ПВС) с добавками полтитаната калия (ПТК), содержащего незначительные количества воды [12], так и раствор перхлората лития в пропиленкарбонате [13], который обезвоживался в эксикаторах последовательно над силикагелем и над оксидом фосфора ( $P_2O_5$ ). Контроль обезвоживания проводили с помощью ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре ФТ-801 (ООО НПФ «СИМЕКС», Россия).

Термические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия). Анализ термограммы исходного бусофита показал, что исходный бусофит, начиная с температуры примерно от 50 до 600°C, теряет 3.5% своей массы (рис. 2). Причём при 180°C наблюдается смена процессов. По-видимому, в интервале 50–180°C происходит потеря воды и десорбция адсорбированных газов. При более высоких температурах, вплоть до 600°C, идёт процесс выгорания оставшейся после синтеза органики и частичное окисление графита при температуре вплоть до 800°C. Пик при 800°C свидетельствует об увеличении массы, которое, по-видимому, связано с процессом окисления. Причём процесс протекает экзотермический, что также подтверждает предположение о сгорании оставшейся органики. Модифицированный титаном бусофит теряет 2.5% своей массы, и процесс вплоть до 1000°C является экзотермическим. Разница в потере массы связана с процессом напыления титана в вакууме, при котором уже произошла частичная дегазация и частичное окисление бусофита. Для дегазации и удаления следов органики бусофитовый электродный материал перед сборкой НЭ подвергался отжигу при температуре 800°C в течение 1 часа.

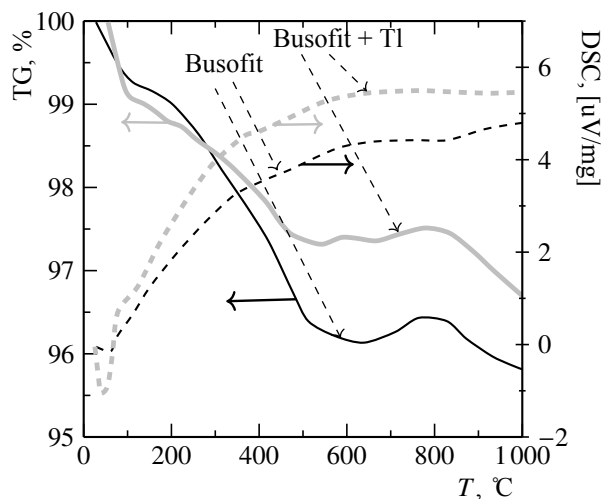


Рис. 2. Термограмма бусофита исходного и модифицированного титаном

Fig. 2. Thermogram of initial busofit and the one modified with titanium

Сборка макетных НЭ производилась в боксах в атмосфере аргона. Макетный НЭ состоял из двух частей: первая часть включала в себя электродный материал

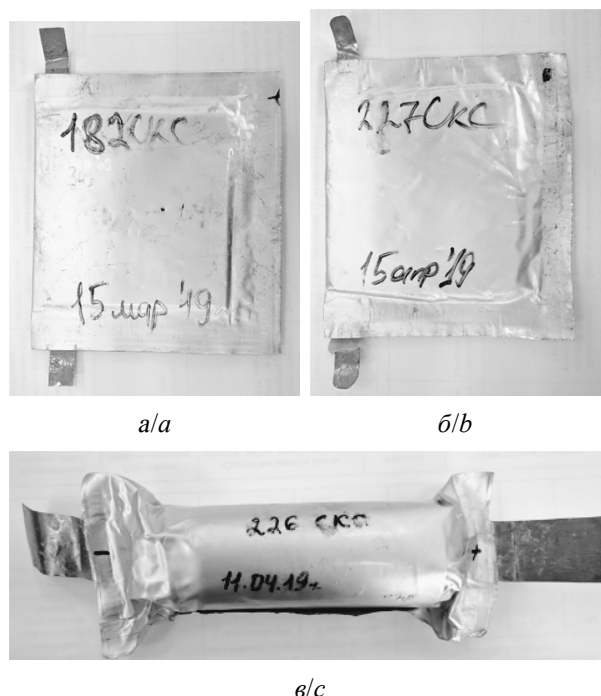


Рис. 3. Макетные НЭ, выполненные по планарной (а, б) и рулонной (в) технологиям

Fig. 3. The mockup ES made according to planar (a, b) and roll (c) technologies

с внутренними токоусъемниками, электролитом и сепаратором, вторая часть – выходные токоотводы, корпус базовой ячейки. В качестве сепаратора использовалась конденсаторная бумага типа П КЭ-2 толщиной 27 мкм. Конструкция базовой ячейки представляла собой две последовательно соединённых электродных пары с токоусъемниками, соединёнными друг с другом через сепаратор. Базовая ячейка помещалась в полимерный корпус с последующей запайкой и вакуумной герметизацией (рис. 3).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ячейки и макетные образцы НЭ на основе немодифицированного бусофита были исследованы методами импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Частотные зависимости ёмкости однослойных симметричных ячеек, вычисленные из импедансных измерений, представлены на рис. 4. Значения ёмкости на частоте  $10^{-2}$  Гц для немодифицированного бусофита составляет  $\sim 0.07$  Ф. Для сравнения приведены ёмкостные зависимости для такой же

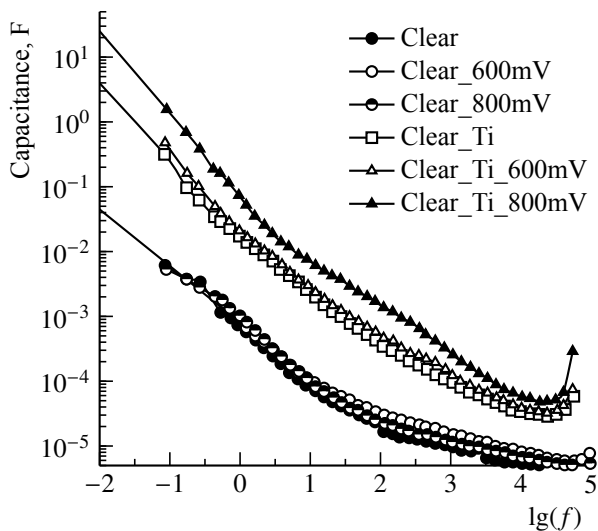


Рис. 4. Частотная зависимость удельной ёмкости однослойного макетного НЭ, выполненного на чистом и модифицированном бусофите, при разных напряжениях смещения DC

Fig. 4. The frequency dependence of the specific capacity of a single-layer prototype ES made on a clean and modified busophyte at different bias voltages of DC

ячейки, изготовленной на основе модифицированного титаном бусофита. Ёмкость ячейки с модифицированным бусофитом возрастает на 2-3 порядка. Следует заметить, что ёмкость ячейки с немодифицированным бусофитом не зависит от заряженного или незаряженного состояния, а ёмкость ячейки с модифицированным бусофитом увеличивается относительно незаряженного состояния. При зарядном напряжении 800 мВ ёмкость достигает значения  $\sim 12$  Ф, при незаряженном состоянии –  $\sim 4$  Ф.

Также проводились определения характеристик НЭ при разряде конденсаторов, выполненных на исходном отожжённом бусофите без модификации и химической обработки, заряженных до напряжения  $U$ , на фиксированные нагрузки сопротивлением 41 и 23 Ом. При разряде в цепи протекает ток, изменяющийся по экспоненциальному закону  $U_C = Ue^{-t/\tau}$ . Интеграл от разрядной функции позволял определить заряд конденсатора. Результаты испытания приведены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Параметры лабораторной ячейки накопителя энергии при разряде на фиксированную нагрузку

The parameters of the laboratory cell energy storage during discharge to a fixed load

Параметры	Ячейки	
	1	2
$Q$ , Кл	44.3	70.84
$C$ , Ф/см <sup>2</sup>	2.5	2.6
$W$ , Вт·ч/кг	5.27	6.71
$U_{max}$ , В	1.3	2.02
$t_{разр}$ , с	3600	6000
$R_{нагр}$ , Ом	41	23

Типичные циклические вольтамперограммы ячеек на исходном чистом бусофите, полученные для различных диапазонов потенциалов при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с, представлены на рис. 5, а. Начало увеличения тока, которое соответствует электрохимической реакции, наблюдается при 900–1000 мВ. Выше этого интервала напряжений фиксируется резкое увеличение тока, что может быть связано с разложением

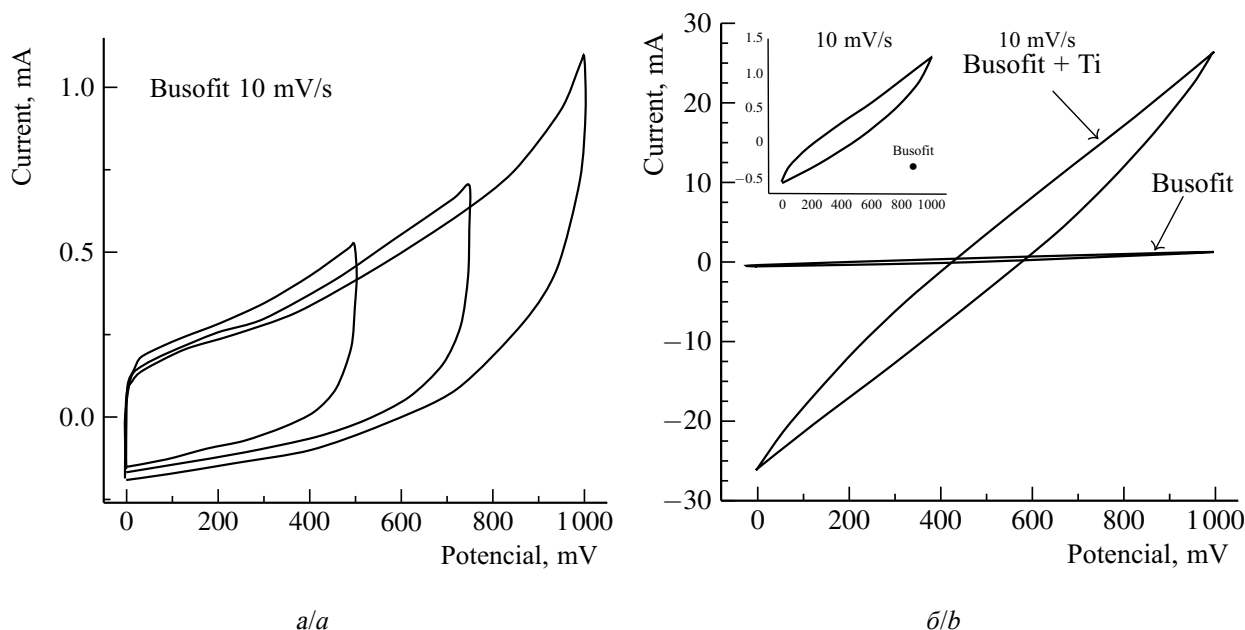


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы симметричных ячеек с исходным бусофитом (а) и бусофитом, модифицированным титаном (б). Скорость развертки 10 мВ/с, максимальное напряжение 1 В

Fig. 5. Cyclic voltammograms of symmetric cells with the initial busofit (a) and busofit modified with titanium (b). The sweep speed is 10 mV/s, the maximum voltage is 1 V

водного электролита и протеканием фарадеевских процессов.

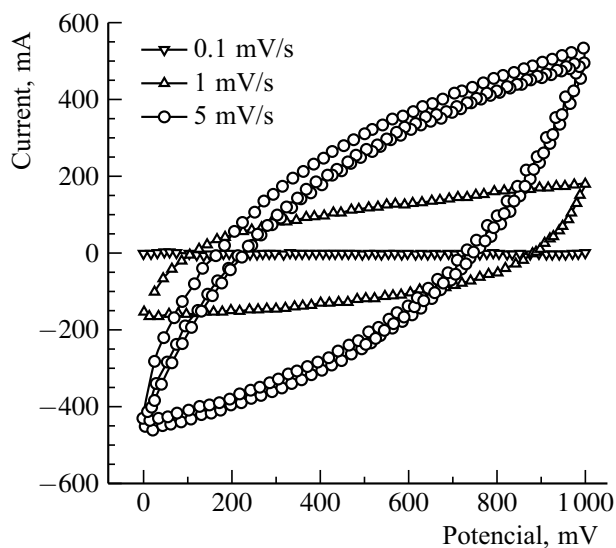
Анализ формы циклических вольтамперограмм ячейки с исходным бусофитом и бусофитом, модифицированным титаном (рис. 5, б), снятых при скорости развертки потенциала 10 мВ/с показывает существенное увеличение ёмкости ячейки с модифицированным бусофитом. На вставке рис. 5, б представлена в увеличенном виде циклическая вольтамперограмма ячейки с исходным бусофитом.

Волокно чистого бусофита представляет собой сравнительно гладкую нить (рис. 1, б, в) со средним диаметром приблизительно 6 мкм с неглубокими дефектами. Модифицированный бусофит покрыт плёнкой титана толщиной примерно 1.5–2 мкм (рис. 1, з), рельеф которой представляет собой семейство отдельных сростков, визуальнo плотно прижатых друг к другу (рис. 1, д), эффективный диаметр которых ~0.2–1.0 мкм. Границы сростков, по-видимому, могут быть проницаемы для жидкого электролита. Также во время напыления

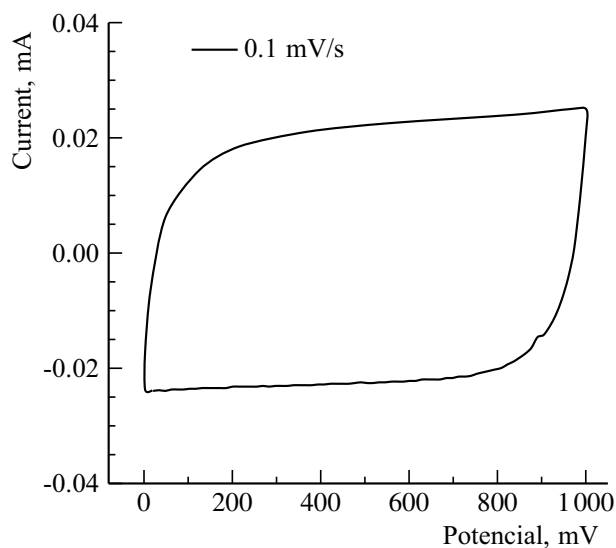
поверхность титановой пленки становится более активной за счёт образования поверхностных функциональных групп, в которых титан может принимать переменную валентность, в том числе находится в виде диоксида титана  $TiO_2$ . Это приводит к увеличению эффективной поверхности и её активации, что способствует увеличению ёмкостных характеристик.

На циклических вольтамперных зависимостях для макетных НЭ (рис. 6, а) при разных скоростях развертки напряжения наблюдается проявление псевдоёмкости. При уменьшении скорости развертки до 0.1 мВ/с вольтамперная зависимость стремится к типичной зависимости для суперконденсаторов (рис. 6, б). Следует заметить, что при потенциалах до 1 В признаков окислительно-восстановительных реакций и разложения электролита замечено не было. Зависимость ёмкости НЭ от логарифма скорости развертки (рис. 6, в) имеет линейный характер с угловым коэффициентом 90.

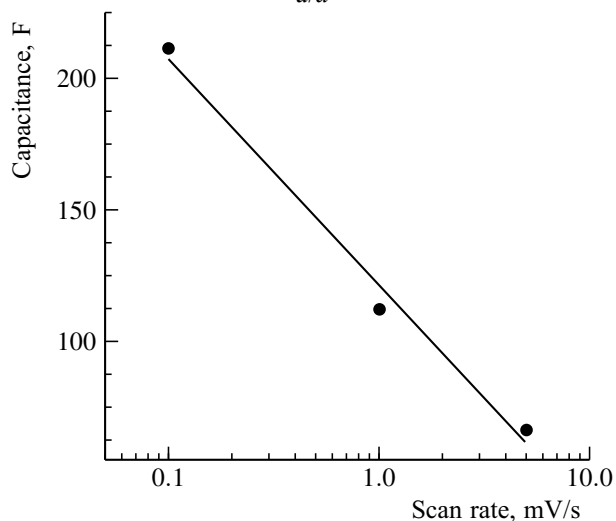
Далее были проанализированы вольтамперные и вольт-фарадные циклические



*a/a*



*b/b*



*в/с*

Рис. 6. Циклические вольтамперограммы макетного симметричного НЭ с модифицированными титаном электродами при скоростях изменения потенциала от 0.1 до 5 мВ/с и максимальном напряжении 1 В (*a, б*). Зависимость ёмкости НЭ от скорости развёртки напряжения (*в*)

Fig. 6. Cyclic voltammograms of a prototype symmetrical ES with titanium-modified electrodes at rates of potential change from 0.1 to 5 mV/s and the maximum voltage of 1 V (*a, б*). The dependence of the NE capacity on the voltage sweep speed (*с*)

зависимости для области напряжений 0–2.0 В (рис. 7, *a, б*). Также характерных пиков окислительно-восстановительных реакций на вольт-амперных зависимостях обнаружено не было. Замечено, что на вольт-фарадной зависимости при скорости 0.5 мВ/с вблизи потенциалов 1.8–2.0 В наблюдается небольшой подъём ёмкости, по-видимому, связанный с незначительным отклонением значений тока. Угловой коэффициент для более широкого окна потенциалов равен 100 (рис. 7, *в*), что совпадает для окна потенциалов в 1000 мВ (см. рис. 6, *в*). Такая зависимость подчёркивает наличие псевдоёмко-

сти, определяющейся диффузией носителей заряда в слоистую структуру бусофита, модифицированного титаном.

Далее было проведено исследование НЭ с модифицированными титаном электродами с дополнительной обработкой последних в кислотных и щелочных растворах. Циклирование макетных НЭ (рис. 8, *a*) до 50 циклов и более показало устойчивую работу в области напряжений от нуля до 4.0 В. Признаков разложения электролита в указанном окне напряжений не наблюдалось. Такие же результаты были получены и для области напряжений

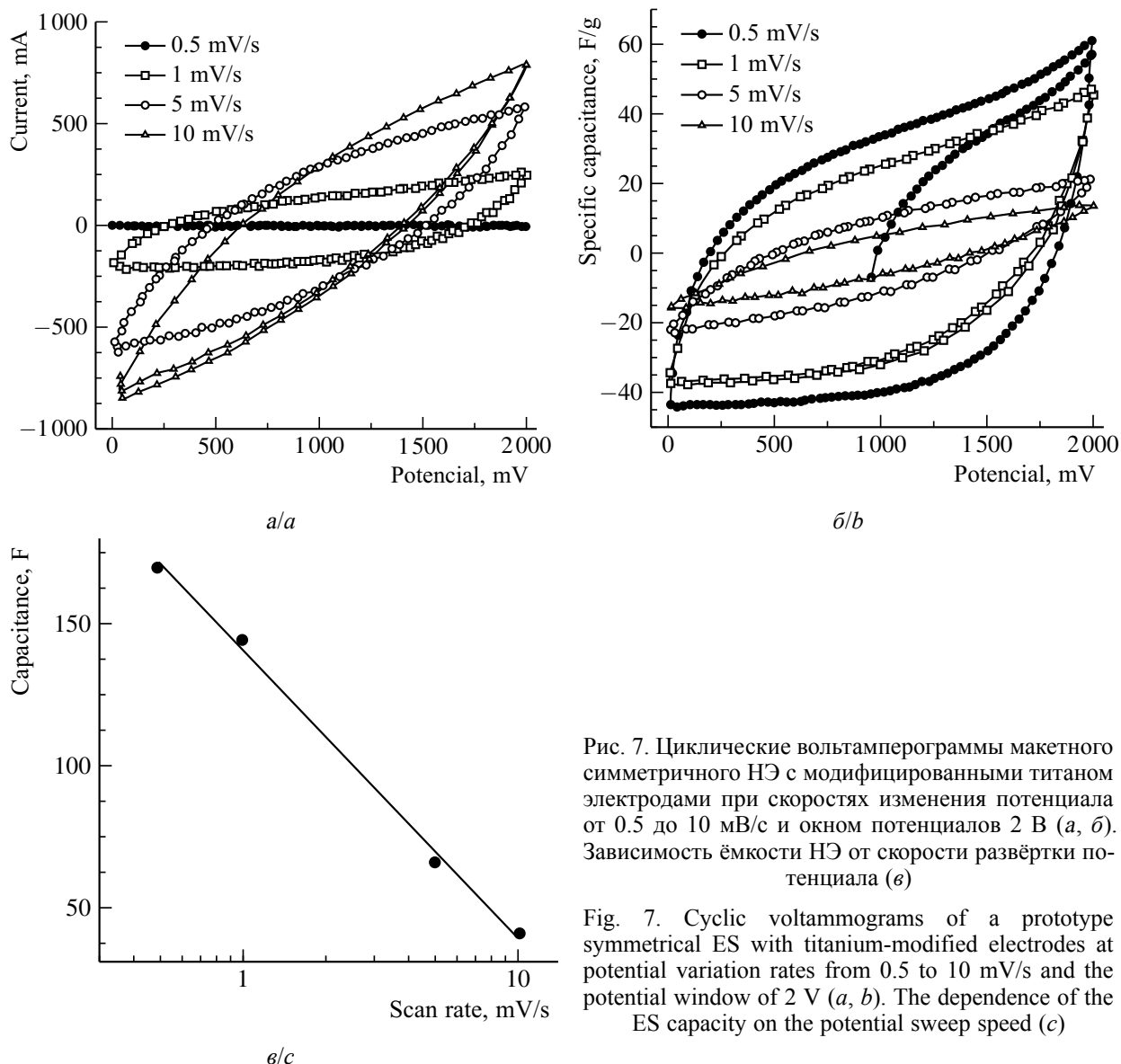


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы макетного симметричного НЭ с модифицированными титаном электродами при скоростях изменения потенциала от 0.5 до 10 мВ/с и окном потенциалов 2 В (а, б). Зависимость ёмкости НЭ от скорости развёртки потенциала (в)

Fig. 7. Cyclic voltammograms of a prototype symmetrical ES with titanium-modified electrodes at potential variation rates from 0.5 to 10 mV/s and the potential window of 2 V (a, b). The dependence of the ES capacity on the potential sweep speed (c)

от 0 до 6.0 В (рис. 8, б), которые характеризуются отсутствием признаков электрохимического изменения электролита и окислительно-восстановительных реакций на электродах.

Увеличение рабочего напряжения может быть связано с распределением потенциала в слоистой структуре плёнки, состоящей из слоёв проводящего титана, оксидной плёнки на поверхности титана, сформированной при напылении титана и его последующем отжиге (диэлектрической плёнке), так и слоя, образовавшегося вследствие

обработки модифицированных электродов в кислотно-щелочных растворах. Образовавшаяся поверхностная плёнка тетратитаната калия [10] является частично квазиаморфной и, возможно, включает в себя фазу ПТК, который характеризуется высокими значениями диэлектрической проницаемости и также проницаемостью по водороду [14].

Определение приблизительных электрохимических характеристик НЭ также проводили на основании анализа полученных годографов импеданса и построения модельных эквивалентных схем. Типичные го-

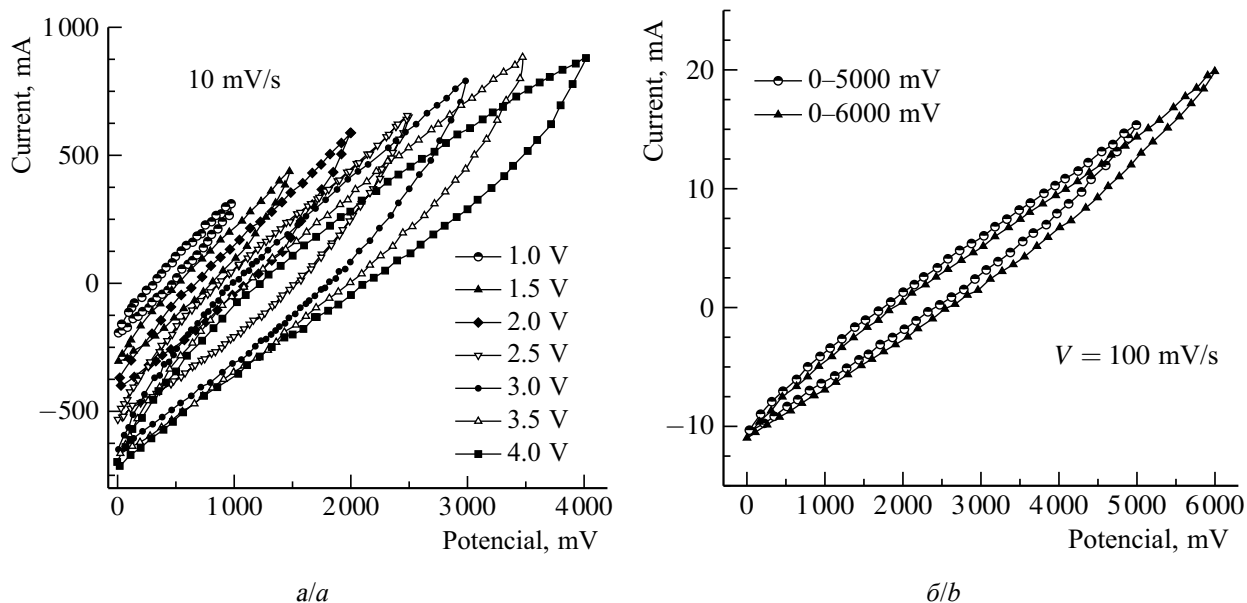


Рис. 8. Циклическая вольтамперограмма (скорость изменения потенциала 10 и 100 мВ/с) симметричного НЭ с модифицированными титановыми электродами в области потенциалов, В: а – от 0 до 4; б – от 0 до 6

Fig. 8. Cyclic voltammogram (potential change rate of 10 and 100 mV/s) of a symmetrical ES with modified titanium electrodes in the field of potentials, V: a – from 0 to 4; b – from 0 to 6

дографы представлены на рис. 9. Обработку спектров импеданса проводили с помощью свободно распространяемой программы EIS Spectrum Analyser для анализа и моделирования импедансных спектров [15]. Результаты расчётов приведены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Параметры эквивалентной схемы накопителей энергии

The parameters of the equivalent circuit of energy storage

Параметры эквивалентной схемы	НЭ	
	228	226
$R_1$ , Ом	0.0047	0.15
$R_2$ , Ом $\text{cm}^2$	0.36	1,31
$CPE_1$ , Ф/ $\text{cm}^2$	0.040	0.034
$n_1$	0.42	0.66
$CPE_2$ , Ом· $\text{cm}^2/\text{c}^{0.5}$	5.17	5.74
$n_2$	0.38	0.35
$C_2$ , Ф/ $\text{cm}^2$	176.2	515.6

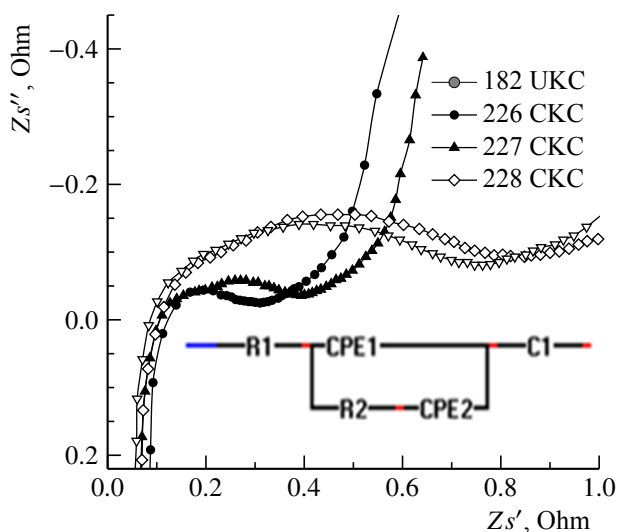


Рис.9. Годографы импеданса накопителей энергии и эквивалентная схема

Fig. 9. The impedance hodographs of energy storage and the equivalent circuit

Учитывая сложность такого объекта как НЭ, собранный на основе бусофита, покрытого многослойной плёнкой модифицированного титана, за основу была взята простая эквивалентная схема (рис. 9, вкладка), содержащая сопротивление объёма НЭ, не зависящего от частоты  $R_1$ ; ёмкость двойного слоя  $C_1$ , представленная элементом постоянного сдвига фаз  $CPE_1$ ; сопротивление адсорбции  $R_2$ ; элемент  $CPE_2$ , который интерпретируется как импеданс Варбурга, связан

ный с псевдоёмкостными свойствами НЭ; ёмкость НЭ  $C_2$ . Индуктивная составляющая импеданса в настоящей работе не рассматривалась, считалось, что индуктивность определяется длинными токоотводами и токо-сёмными элементами внутри НЭ. Более детальному анализу эквивалентных схем накопителей энергии будет посвящена отдельная работа.

Из импедансных измерений было определено внутреннее сопротивление НЭ ESR (Equivalent Series Resistance), которое составляло 0.047–0.150 Ом. На основании этих данных была определена удельная мощность исследуемых накопителей энергии с двойной модификацией бусофитовых электродов, которая менялась от 2.5 до 8.0 кВт/кг. Такой разброс связан с погрешностью определения ESR.

Учитывая значение ёмкости, полученное из циклических измерений, которое можно оценить как  $\approx 50$  Ф/г (см. рис. 7, б), и значения напряжений, до которых можно заряжать НЭ без процессов разложения электролита и отсутствия электрохимических реакций на электродах, вычислили величину запасённой энергии для двух

электродных макетных НЭ, которая будет равна от 50 до 125 Вт·ч/кг в зависимости от максимального напряжения, изменявшегося от 4 до 6 В.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведя анализ результатов, полученных при исследовании НЭ, собранных на исходном бусофите, на бусофите, модифицированном титаном, и на бусофите, модифицированном титаном с последующей обработкой в растворах кислоты и щёлочи, можно сделать заключение, что максимальными энергетическими характеристиками обладают НЭ, собранные на бусофите, модифицированном титаном, с последующей химической растворной обработкой. Модификация бусофита позволяет увеличить ёмкость относительно чистого бусофита на три порядка. Дополнительная модификация в растворах увеличивает окно потенциалов до 6.0 В и удельную ёмкость на один электрод до 40–60 Ф/г. При этом значение запасённой удельной энергии может равняться 50–125 Вт·ч/кг для двухэлектродного НЭ, удельная мощность может достигать 2.5–8.0 кВт/кг.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации (соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0275 от 26.09.2017 г., уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0275).

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (agreement on the provision of subsidies No. 14.577.21.0275 of 26.09.2017, unique project identifier RFMEFI57717X0275).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klimont A. A., Stakhanova S. V., Semushin K. A., Astakhov M. V., Kalashnik A. T., Galimzyanov R. R., Krechetov I. S., Kundu M. Polyaniline-containing composites based on high-porous carbon cloth for flexible supercapacitor electrodes // J. of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2017. Vol. 9. P. 44–51. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0207352817090074>
2. Obruchikov A. V., Lebedev S. M. Application of carbon fiber material busofit for radioiodine control in gas emissions of nuclear power plants // Perspektivnye Materialy. 2012. № 3. P. 52–55.
3. Radkevich V. Z., Sen'ko T. L., Khaminets S. G., Wilson K., Egiazarov Y. K. Catalytic systems based on

- carbon fiber materials for low temperature monoxide of carbon oxidation // Catalysis in Industry. 2009. Vol. 5. P. 5.
4. Kim P., Jones S. C., Hotchkiss P. J., Haddock J. N., Kippelen B., Marder S. R., Perry J. W. Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength // Advanced Materials. 2007. Vol. 19, № 7. P. 1001–1005. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200602422>
5. Brennecke G. L., Parish C. M., Tuttle B. A., Brewer L. N. Multilayer thin and ultrathin film capacitors fabricated by chemical solution deposition // J. of



Materials Research. 2008. Vol. 23, № 1. P. 176–181. DOI: <https://doi.org/10.1557/JM R.2008.0010>

6. Vehkamaki M., Hatanpaa T., Ritala M., Leskela M., Vayrynen S., Rauhala E. Atomic layer deposition of BaTiO<sub>3</sub> thin films – effect of barium hydroxide formation // *Chemical Vapor Deposition*. 2007. Vol. 13, № 5. P. 239–246. DOI: <https://doi.org/10.1002/cvde.200606538>

7. Taroata D., Fischer W.-J., Cheema T. A., Garnweitner G., Schmid G. High integration density capacitors directly integrated in a single copper layer of printed circuit boards // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2012. Vol. 19, № 1. P. 298–304. DOI: <https://doi.org/10.1109/TDEI.2012.6148531>

8. Vehkamaki M., Hatanpaa T., Hanninen T., Ritala M., Leskela M. Growth of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> thin films by atomic layer deposition // *Electrochemical and Solid State Letters*. 1999. Vol. 2, № 10. P. 504–506. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1390884>

9. Манищуров А. А., Гороховский А. В., Бурмистров И. Н., Третьяченко Е. В. Структура и свойства биосовместимых поверхностных слоев, полученных при химической обработке титановых имплантов // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 11. С. 311–315.

10. Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Бурте Э. П., Слепцов В. В., Гориков Н. В., Ковынева Н. Н., Видулова М. А., Никитина Н. В. Модифицированные титановые электроды для накопите-

лей энергии // *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т. 17, № 4. С. 225–234. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-4-225-234>

11. Stoller M. D., Ruoff R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors // *Energy & Environmental Science*. 2010. Vol. 3, № 9. P. 1294–1301. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0ee00074d>

12. Goffman V. G., Sleptsov V. V., Kovyneva N. N., Gorshkov N. V., Telegina O. S., Gorokhovskiy A. V. Effect of nanosized potassium polytitanate on the properties of proton-conducting composite based on phosphotungstic acid and polyvinyl alcohol // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2016. Vol. 52, № 5. P. 318–322. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11237-016-9484-4>

13. Varlamova T. M., Yurina E. S. Lithium perchlorate (Tetrafluoroborate)-diethyl carbonate-propylene carbonate electrolyte systems // *Russian J. Phys. Chem.* 2006. Vol. 80, № 8. P. 1265–1268.

14. Gorokhovskii A. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Tret'yachenko E. V., Telegina O. S., Sevryugin A. V. Electrophysical properties of ceramic articles based on potassium polytitanate nanopowder modified by iron compounds // *Glass and Ceramics*. 2015. Vol. 72, № 1–2. P. 54–56.

15. EIS Spectrum Analyser. URL: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/> (дата обращения: 18.02.2020).

## REFERENCES

1. Klimont A. A., Stakhanova S. V., Semushin K. A., Astakhov M. V., Kalashnik A. T., Galimzyanov R. R., Krechetov I. S., Kundu M. Polyaniline-containing composites based on high-porous carbon cloth for flexible supercapacitor electrodes. *J. of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2017, vol. 9, pp. 44–51. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0207352817090074>

2. Obruchikov A. V., Lebedev S. M. Application of carbon fiber material busofit for radioiodine control in gas emissions of nuclear power plants. *Perspektivnye materialy*, 2012, vol. 3, pp. 52–55.

3. Radkevich V. Z., Sen'ko T. L., Khaminets S. G., Vilson K., Egiazarov Y. K. Catalytic systems based on carbon fiber materials for low temperature monoxide of carbon oxidation. *Catalysis in Industry*, 2009, vol. 5, pp. 5.

4. Kim P., Jones S. C., Hotchkiss P. J., Haddock J. N., Kippelen B., Marder S. R., Perry J. W. Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength. *Advanced Materials*, 2007, vol. 19, no. 7, pp. 1001–1005. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200602422>

5. Brennecka G. L., Parish C. M., Tuttle B. A., Brewer L. N. Multilayer thin and ultrathin film capacitors fabricated by chemical solution deposition. *Journal of Materials Research*, 2008, vol. 23, no. 1, pp. 176–181. DOI: <https://doi.org/10.1557/JM R.2008.0010>

6. Vehkamaki M., Hatanpaa T., Ritala M., Leskela M., Vayrynen S., Rauhala E. Atomic layer deposition of BaTiO<sub>3</sub> thin films – Effect of barium hydroxide formation. *Chemical Vapor Deposition*, 2007, vol. 13, no. 5, pp. 239–246. DOI: <https://doi.org/10.1002/cvde.200606538>.

7. Taroata D., Fischer W.-J., Cheema T. A., Garnweitner G., Schmid G. High integration density capacitors directly integrated in a single copper layer of printed circuit boards. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012, vol. 19, no. 1, pp. 298–304. DOI: <https://doi.org/10.1109/TDEI.2012.6148531>

8. Vehkamaki M., Hatanpaa T., Hanninen T., Ritala M., Leskela M. Growth of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> thin films by atomic layer deposition. *Electrochemical and Solid State Letters*, 1999, vol. 2, no. 10, pp. 504–506. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1390884>

9. Mantsurov A. A., Gorokhovskiy A. V., Burmistrov I. N., Tret'yachenko E. V. Structure and properties of biocompatible surface layers

obtained the chemical treatment of the titanium implants. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental Research], 2014, no. 11, pp. 311–315 (in Russian).

10. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Burte E. P., Sleptsov V. V., Gorshkov N. V., Kovyneva N. N., Vikulova M. A., Nikitina N. V. Modified titanium electrodes for energy storage. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 225–234. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-4-225-234>

11. Stoller M. D., Ruoff R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy & Environmental Science*, 2010, vol. 3, no. 9, pp. 1294–1301. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0ee00074d>

12. Goffman V. G., Sleptsov V. V., Kovyneva N. N., Gorshkov N. V., Telegina O. S., Gorokhovskiy A. V. Effect of nanosized potassium polytitanate on the properties of proton-conducting

composite based on phosphotungstic acid and polyvinyl alcohol. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2016, vol. 52, no. 5, pp. 318–322. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11237-016-9484-4>

13. Varlamova T. M., Yurina E. S. Lithium perchlorate (tetrafluoroborate)-diethyl carbonate-propylene carbonate electrolyte systems. *Russian J. of Physical Chemistry*, 2006, vol. 80, no. 8, pp. 1265–1268.

14. Gorokhovskii A. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Tret'yachenko E. V., Telegina O. S., Sevryugin A. Electrophysical properties of ceramic articles based on potassium polytitanate nanopowder modified by iron compounds. *Glass and Ceramics*, 2015, vol. 72, no. 1–2, pp. 54–56.

15. *EIS Spectrum Analyser*. Available at: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/> (accessed 18 February 2020).

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Гоффман Владимир Георгиевич** – доктор химических наук, профессор, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7(919) 831-94-05, e-mail: [vggoff@mail.ru](mailto:vggoff@mail.ru)

**Слепцов Владимир Владимирович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, «МАИ» – Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет). Служебный тел.: +7 (495) 915-57-19, e-mail: [08fraktal@inbox.ru](mailto:08fraktal@inbox.ru)

**Гороховский Александр Владиленович** – доктор химических наук, профессор, директор Физико-технического института, заведующий кафедрой, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7 (8452) 99-86-27, e-mail: [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru)

**Горшков Николай Вячеславович** – кандидат технических наук, доцент, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7 (8452) 99-86-27, e-mail: [navigator03@rambler.ru](mailto:navigator03@rambler.ru)

**Ковынева Наталья Николаевна** – кандидат технических наук, доцент, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7 (8452) 99-86-27, e-mail: [k.natasha\\_86@bk.ru](mailto:k.natasha_86@bk.ru)

**Севрюгин Александр Владиславович** – аспирант, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7 (8452) 99-86-27, e-mail: [vsevalord@mail.ru](mailto:vsevalord@mail.ru)

**Викуллова Мария Александровна** – кандидат химических наук, доцент, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7 (8452) 99-86-27, e-mail: [vikulovama@yandex.ru](mailto:vikulovama@yandex.ru)

**Байняшев Алексей Михайлович** – аспирант, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7 (8452) 99-86-27, e-mail: [ambal281191@gmail.com](mailto:ambal281191@gmail.com)

**Макарова Анна Дмитриевна** – студент, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7 (8452) 99-86-27, e-mail: [gnmak@mail.ru](mailto:gnmak@mail.ru)

**Чжо Зо Лвин** – аспирант, «МАИ» – Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет). Служебный тел.: +7 (977) 730-72-58, e-mail: [kyawzawlwin12390@gmail.com](mailto:kyawzawlwin12390@gmail.com)

#### Библиографическое описание статьи

Гоффман В. Г., Слепцов В. В., Гороховский А. В., Горшков Н. В., Ковынева Н. Н., Севрюгин А. В., Викуллова М. А., Байняшев А. М., Макарова А. Д., Зо Лвин Ч. Накопители энергии с бусопитовыми электродами, модифицированными титаном // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 1. С. 20–32. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32>

#### For citation

Goffman V. G., Sleptsov V. V., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Kovyneva N. N., Sevryugin A. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M., Makarova A. D., Kyaw Zaw Lwin. Energy Storage with Titanium Modified Busopytic Electrodes. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 20–32 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32>

УДК 541.136

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА УДЕЛЬНУЮ ЁМКОСТЬ УСТРОЙСТВ С УГЛЕРОДНОЙ ТКАНЬЮ БУСОФИТ Т-040

А. Г. Бережная<sup>✉</sup>, В. В. Чернявина, С. О. Гаврикова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Южный федеральный университет»  
344006, Россия, Ростов-на-Дону, Б. Садовая, 105

<sup>✉</sup> E-mail: berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Поступила в редакцию: 18.02.2020 / Принята: 26.02.2019 / Опубликовано: 31.03.2020

Исследованы энергетические характеристики макетов суперконденсаторов с электродами из углеродной ткани Бусофит Т-040 в зависимости от концентрации водных растворов сульфата, иодида натрия и их смесей без и при наличии ингибитора коррозии никелевого токоотвода – бензотриазола. Установлено, что удельная ёмкость устройств на основе иодида натрия практически в два раза выше, чем при использовании сульфатных сред. Близкие значения удельной ёмкости получены в устройствах на основе смесевых электролитов. При токе заряда-разряда 100 мА и рабочем окне напряжения 1.2 В в 1 М растворах иодида, сульфата и смеси сульфат/иодид 1 : 3 и 1 : 1 удельная разрядная ёмкость устройства равна 40, 22, 44 и 37 Ф/г (160, 88, 172 и 148 Ф/г для электрода) соответственно. Бензотриазол либо не меняет или незначительно уменьшает удельную ёмкость устройства.

*Ключевые слова:* удельная ёмкость, суперконденсатор, сульфат натрия, иодид натрия, бензотриазол, углеродная ткань.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

### The Influence of Electrolyte Composition on the Specific Capacity of Devices with Carbon Tissue Busofit T-040

Alexandra G. Berezhnaya, <https://orcid.org/0000-0002-9931-6333>, berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Valentina V. Chernyavina, <https://orcid.org/0000-0002-6111-0444>, vchernyavina@yandex.ru

Svetlana O. Gavrikova, <https://orcid.org/0000-0002-4967-8184>, s.gavrikova@gmail.com

Southern Federal University  
105 B. Sadovaya St., Rostov-on-Don 344006, Russia

Received: 18 February 2019 / Accepted: 26 February 2019 / Published: 31 March 2020

The energy characteristics of prototypes of supercapacitors with carbon fabric electrodes Busofit T-040 were studied depending on the concentration of aqueous solutions of sulfate, sodium iodide and their mixtures without and in the presence of a corrosion inhibitor of the nickel collector – benzotriazole. It was found that the specific capacity of devices based on sodium iodide is almost two times higher than in the case using sulfate media. Close values of specific capacitance were obtained in devices based on mixed electrolytes. At a charge-discharge current of 100 mA and a working voltage window of 1.2 V in 1 M solutions of iodide, sulfate and a sulfate/iodide mixture of 1 : 3 and 1 : 1, the specific discharge capacity values of the device were 40, 22, 44 and 37 F/g (160, 88, 172 and 148 F/g for the electrode), respectively. Benzotriazole either does not change or slightly reduces the specific capacity of the device.

*Keywords:* specific capacity, supercapacitor, sodium sulfate, sodium iodide, benzotriazole, carbon fabric.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-33-44>

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с постоянно растущим интересом к легкой, гибкой и переносимой электронике существует большой спрос на разработку высокопроизводительных накопителей энергии: батарей и суперконденсаторов (СК) [1]. В качестве электрода часто в накопителях энергии выступают активированные угли с высокоразвитой поверхностью [2].

Благодаря экономической эффективности, хорошей проводимости и трехмерной структуре с высокой пористостью углеродные ткани (УТ) могут использоваться в качестве электродов и коллекторов в СК [3]. УТ представляет собой электрод без связующего вещества, которое увеличивает межфазное сопротивление и уменьшает скорость электрохимической реакции.

Свойства углеродной ткани зависят от материала-предшественника, способа её получения и её активации. Исследования электрохимических свойств углеродных тканей пока не являются систематическими, но они, безусловно, актуальны. Важным для получения оптимальных ёмкостных характеристик является подбор состава электролита. Одной из проблем конденсаторов на водном электролите является коррозия токоотвода. Решить ее можно введением в состав электролита или электродного материала ингибитора коррозии. Бензотриазол и его производные известны как ингибиторы коррозии медно-никелевого сплава [4], железа и меди [5].

Цель данной работы – исследование энергетических характеристик электродов из углеродной ткани Бусофит Т-040 в зависимости от состава водного электролита и наличия в растворе ингибитора коррозии токового коллектора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены на макетах с электродами из активированной углеродной ткани Бусофит Т-040 (ОАО «СветлогорскХимволокно», г. Светлогорск, Республи-

ка Беларусь). УТ Бусофит Т-040 имеет достаточно большую удельную поверхность ( $1130 \text{ м}^2/\text{г}$ , метод БЭТ).

В качестве рабочего электролита использовали водные растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaI}$  с концентрацией 0.5 и 1 М; 0.5; 1 и 2 М соответственно, а также их смеси с общей концентрацией аниона 1 М в соотношении 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3 без и при наличии в них 0.5% бензотриазола (БТА).

Для предотвращения расслоения УТ на никелевые токоотводы помещали три слоя углеродной ткани, пропитанной электролитом. Рабочая площадь и толщина каждого электрода составляла  $24 \text{ см}^2$  и 2.5 мм соответственно. Полученные электроды разделяли сепаратором, помещали в полиэтиленовый корпус и герметизировали. Для устранения возможных воздушных пузырей и равномерного распределения электролита макет переносили в специальное прижимное устройство и проводили электрохимические измерения.

Электрохимические исследования макетов СК проводили методом циклической вольтамперометрии (скорость развертки потенциала  $v$  от 2 до 50 мВ/с) и гальваностатическим методом заряд-разрядных кривых (ток  $I$  от 10 до 100 мА в диапазоне напряжений  $U = 1\text{--}1.6 \text{ В}$ ) на потенциостате-гальваностате «Р-30J» (ООО «Элинс», Россия). Поляризационные кривые снимали на потенциостате ПИ.50.01 (Завод измерительных приборов, Гомель, Беларусь) в трехэлектродной ячейке с разделенным катодом и анодом. Вспомогательным электродом служила платина, электрод сравнения – хлоридсеребряный, рабочий электрод – никелевая сетка. Потенциал ( $E$ ) от меньшего значения к большему меняли ступенчато (шаг 50 мВ), выдерживали при каждом  $E$  одну минуту, после чего фиксировали ток.

Импедансные измерения проводили на импедансметре «Z-Pack-2» (ООО «Элинс», Черногловка, Московская область, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В, интервал частот от 10 мГ до 500 кГ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные кривые, полученные на никелевой сетке в 1М нейтральных сульфатных и иодидных средах без и при наличии бензотриазола (БТА) представлены на рис. 1.

Анализ поляризационных кривых, полученных на никелевой сетке в 1М нейтральных сульфатных и иодидных средах без и при наличии БТА, показал, что БТА в сульфатных средах практически не оказывает влияния на скорость катодной реакции. В зависимости от  $E$  бензотриазол в 2–3 раза снижает скорость растворения никеля и уменьшает скорость коррозии. В иодидных средах тормозящее действие БТА реализуется при потенциале коррозии и  $E$ , близких к нему, а также в катодной области. При  $E > 0.3$  В БТА незначительно стимулирует растворение никеля. Таким образом, бензотриазол является

ингибитором саморастворения никеля в нейтральных иодидных и сульфатных средах.

### Сульфатные среды

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) макетов СК на основе водного раствора сульфата натрия с концентрацией 0.5 и 1 М имеют сходный вид и частично представлены на рис. 2.

Прямоугольная форма ЦВА в интервале потенциалов 0–1 В реализуется в обоих растворах при малых скоростях развертки потенциала  $v = 5$  и 10 мВ/с. При повышении  $v$  наблюдается искажение формы кривых, что обусловливается диффузионными ограничениями переноса электролита в порах углеродной ткани Т-040. Рассчитанные по формуле (1) средние значения удельной ёмкости устройств в зависимости от  $v$  и concentra-

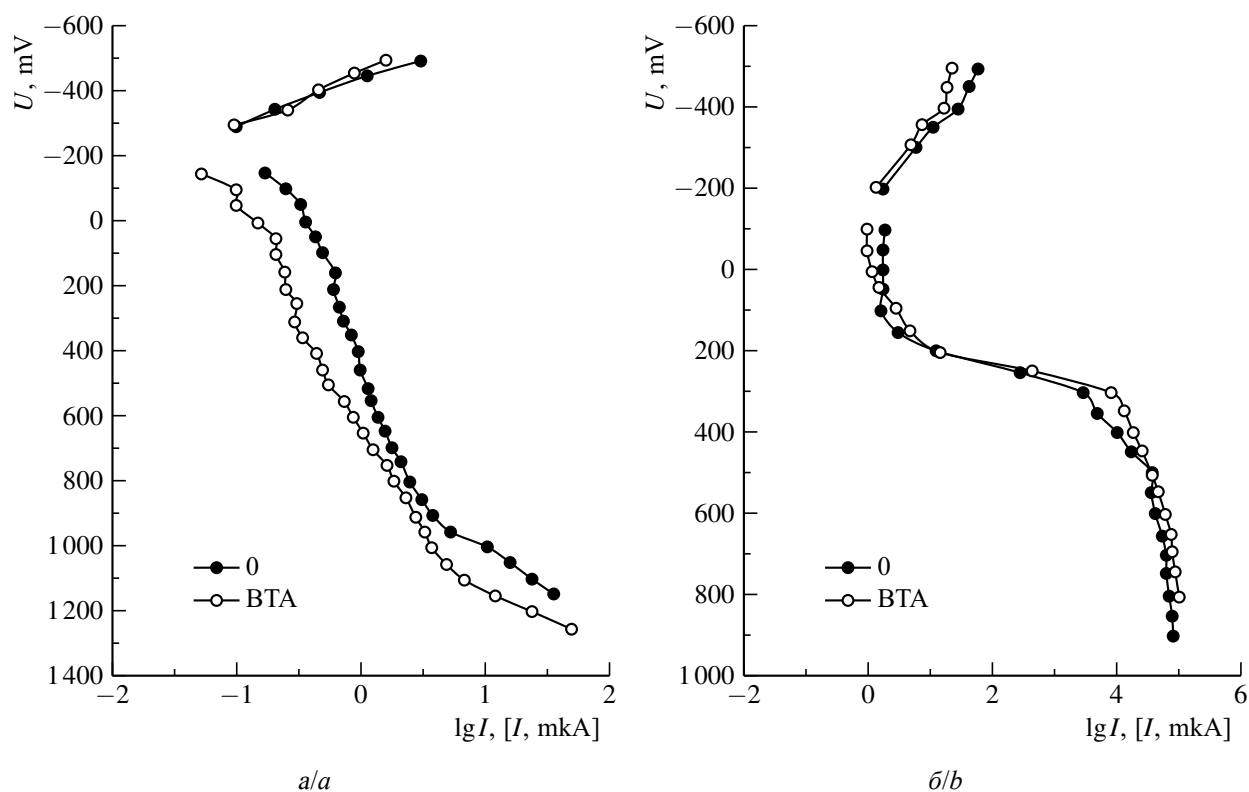


Рис. 1. Катодные и анодные поляризационные кривые Ni (сетка) в сульфатных (а) и иодидных (б) средах без (0) и при наличии бензотриазола

Fig. 1. Cathodic and anodic polarization curves of Ni (grid) in the sulfate (a) and iodide (b) media without (0) and in the presence of benzotriazole

ции сульфата натрия представлены в табл. 1:

$$C = \frac{I}{vm} = I \times \frac{dt}{mdU}, \quad (1)$$

где  $I$  – ток в прямоугольной области,  $v$  – скорость развертки потенциала (изменение напряжения со временем  $dU/dt$ ),  $m$  – масса обоих электродов.

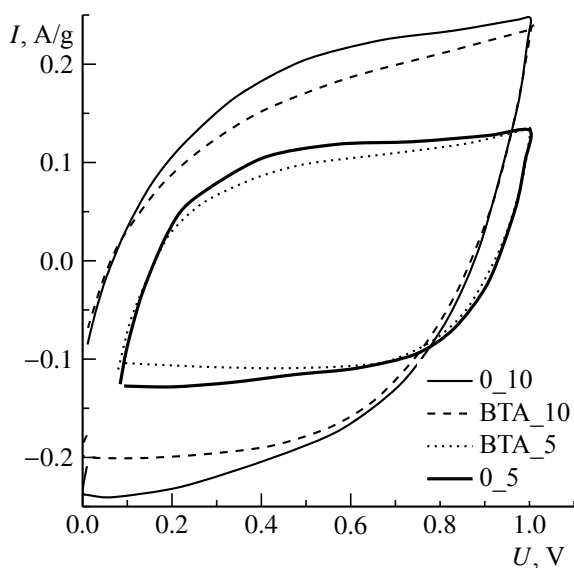


Рис. 2. Цикловольтамперограммы устройства на основе 0.5 М раствора сульфата натрия без (0\_5; 0\_10) и в присутствии БТА (БТА\_5; БТА\_10) при  $v = 5$  и 10 мВ/с

Fig. 2. Cyclic voltammograms of a device based on a 0.5 M of sodium sulfate solution without (0\_5; 0\_10) and in the presence of benzotriazole (BTA) (BTA\_5; BTA\_10) at  $v = 5$  and 10 mV/s

Изменение концентрации сульфата натрия практически не меняет удельную ёмкость устройства. Следует отметить, что удельная ёмкость электрода превышает ёмкость устройства в четыре раза и находится в пределах 64–84 Ф/г.

Заряд-разрядные гальваностатические кривые устройств на основе раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  симметричны, что свидетельствует о ёмкостном поведении (рис. 3).

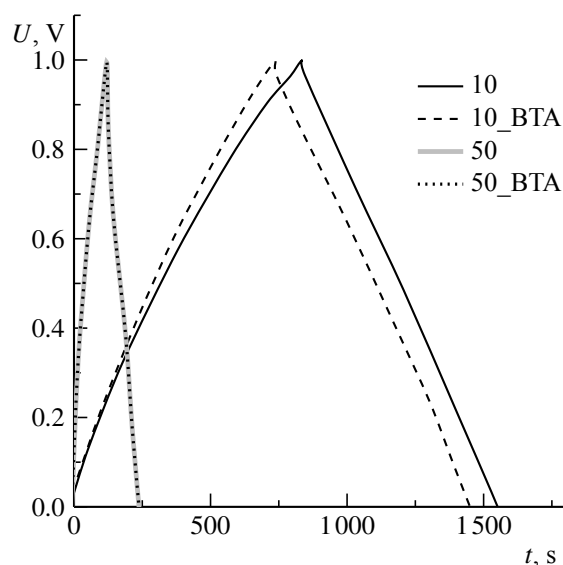


Рис. 3. Заряд-разрядные кривые устройства без (10, 50) и при наличии (10\_БТА, 50\_БТА) бензотриазола при токах 10 и 50 мА

Fig. 3. Charge-discharge curves of the device without (10, 50) and in the presence of benzotriazole (BTA) (10\_BTA, 50\_BTA) at the currents of 10 and 50 mA

Таблица 1 / Table 1

Удельная средняя ёмкость  $C$ , Ф/г, устройства в зависимости от скорости развертки потенциала, концентрации сульфата натрия и наличия БТА

The specific average capacitance  $C$ , F/g, of the device depending on the potential sweep speed, the concentration of sodium sulfate and the presence of benzotriazole

$v$ , мВ/с	Значения удельной зарядной $C_3$ и разрядной $C_p$ ёмкости, Ф/г, в растворе сульфата натрия							
	0.5 М		0.5 М+БТА		1 М		1 М+БТА	
	$C_3$	$C_p$	$C_3$	$C_p$	$C_3$	$C_p$	$C_3$	$C_p$
5	21	20	19	18	20	17	20	19
10	20	17	17	16	18	15	18	16

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет  $\pm 0.5$  Ф/г.

Note. Standart deviation of values is  $\pm 0.5$  F/g.

Таблица 2 / Table 2

Удельная ёмкость  $C$ , Ф/г, устройства в зависимости от тока заряда-разряда, концентрации сульфата натрия и наличия бензотриазола

The specific capacity  $C$ , F/g, of the device depending on the charge-discharge current, the concentration of sodium sulfate and the presence of benzotriazole

$I$ , мА	Значения удельной зарядной $C_z$ и разрядной $C_p$ ёмкости, Ф/г, в растворе сульфата натрия							
	0.5 М		0.5 М+БТА		1 М		1 М+БТА	
	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$
10	28	25	25	23	24	21	26	22
20	26	24	23	22	25	23	22	22
30	26	25	23	22	22	20	22	21
50	23	22	20	19	21	19	21	20

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет  $\pm 0.5$  Ф/г.

Note. Standart deviation of values is  $\pm 0.5$  F/g.

Рассчитанные по формуле (2) удельные ёмкости представлены в табл. 2:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{mU}, \quad (2)$$

где  $I$ ,  $\Delta t$  и  $U$  – ток, время и изменение напряжения при заряде-разряде,  $m$  – масса электродного материала в устройстве.

Значения удельной ёмкости находятся в хорошем соответствии с данными ЦВА (см. табл. 1). Значения  $C$ , полученные в 0.5 М растворе электролита, несколько выше.

Большое значение для устройства имеет рабочий диапазон напряжений. Известно, что при использовании раствора сульфатов щелочных металлов диапазон можно увеличить до 1.6–2.0 В [6]. Расширение диапазона напряжений приведет к росту времени заряда-разряда при исследованных токах, поэтому лучше использовать большие токи. Рассчитанные удельные заряд/разрядные ёмкости при токах  $I \geq 50$  мА представлены в табл. 3.

Увеличение рабочего интервала напряжений приводит к росту удельной ёмкости, в то время как рост зарядного тока уменьшает ее. Большие значения разрядной ёмкости реализуются при токе заряда-разряда 50 мА, что связано как с уменьшением времени заряда и разряда при росте тока, так и увеличением падения напряжения при разряде. Начальный скачок напряжения при заряде

( $\Delta U_c$ ) в большинстве случаев приблизительно равен его падению при разряде ( $\Delta U_p$ ). Для устройств без БТА на основе 1М сульфата натрия  $\Delta U_c$  и  $\Delta U_p$  при заряд-разрядном токе 100 мА и интервале напряжения 1.6 В составляют 0.29 и 0.21 В соответственно. БТА незначительно увеличивает скачок и падение напряжения (0.31 и 0.23 В), но практически не меняет удельную ёмкость. В большинстве случаев его можно рассматривать только как ингибитор коррозии токоотвода. Для электрода наибольшие значения разрядной ёмкости в 0.5 и 1М растворах без и при наличии БТА приблизительно равны и составляют 104–108 Ф/г.

На рис. 4, а показаны графики Найквиста для макетов СК в 1 М растворе сульфата натрия без и при наличии БТА.

По частоте спектр делится на две области. Высокочастотный полукруг связан с процессом переноса заряда, происходящим на границе электрод-электролит, а кривая в низкочастотной области – с наклоном, постепенно меняющимся от  $45^\circ$  до  $90^\circ$ , определяется диффузией ионов внутри электрода. В высокочастотной области у обоих макетов наблюдаются явно выраженные полуокружности. При введении в раствор БТА диаметр полуокружности увеличивается и сдвигается к более высоким сопротивлениям.

Таблица 3 / Table 3

Удельная ёмкость  $C$ , Ф/г, устройства в зависимости от тока заряда-разряда, напряжения, концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и наличия БТА

The specific capacitance  $C$ , F/g, of the device depending on the charge-discharge current, the voltage, the concentration of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the presence of benzotriazole

U, В	Значения удельной зарядной $C_z$ и разрядной $C_p$ ёмкости, Ф/г, в растворе сульфата натрия							
	0.5 М		0.5 М+БТА		1 М		1 М+БТА	
	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$
	$I = 50 \text{ mA}$							
1.0	23	22	20	19	21	19	21	20
1.2	25	23	22	21	24	21	25	24
1.4	27	25	25	23	27	24	27	25
1.6	29	27	29	26	31	27	30	27
	$I = 80 \text{ mA}$							
1.2	24	23	21	20	24	22	24	23
1.4	25	24	23	22	26	24	25	24
1.6	26	25	25	23	28	25	27	25
	$I = 100 \text{ mA}$							
1.2	23	22	20	19	23	22	23	22
1.4	24	22	21	20	24	22	24	23
1.6	25	23	23	22	27	24	26	24

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет  $\pm 0.5$  Ф/г.

Note. Standart deviation of values is  $\pm 0.5$  F/g.

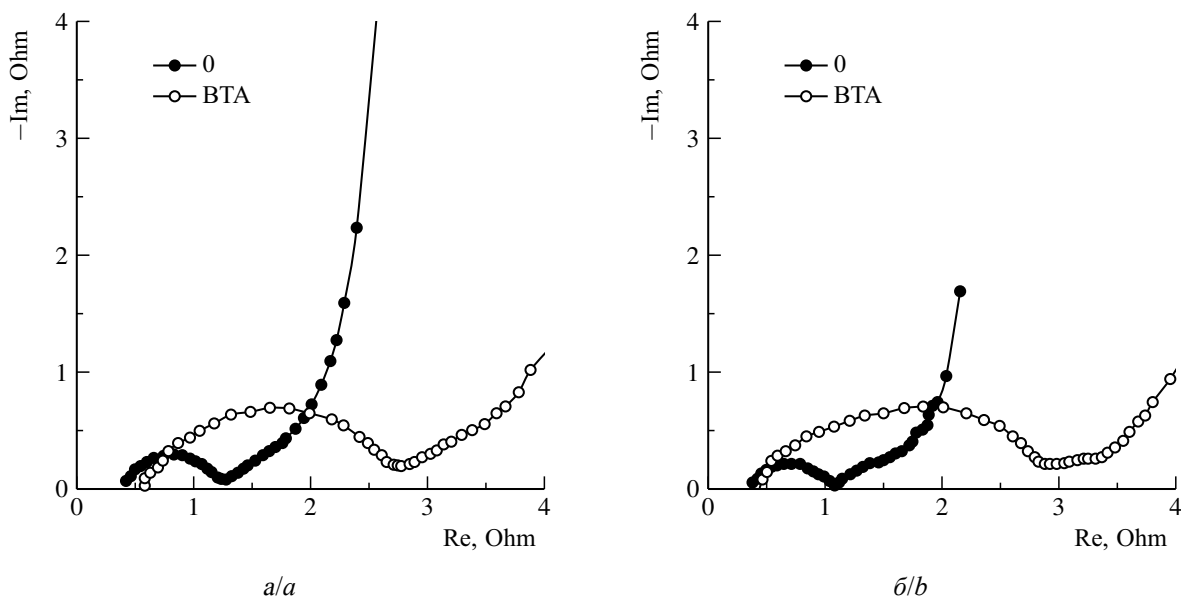


Рис. 4. Спектры импеданса макетов СК на основе 1М сульфата (а) и иодида натрия (б) без (0) и при наличии бензотриазола

Fig. 4. The impedance spectra of SC models based on 1M sulfate (a) and sodium iodide (b) without (0) and in the presence of benzotriazole



Удовлетворительно спектры импеданса описываются эквивалентной схемой, в которую входят:  $R_e$  – сопротивление электролита, токосъёмника и контакта коллектор-электродный материал;  $R_c$  – сопротивление переноса заряда,  $C$  – ёмкость ДЭС,  $W$  – диффузионный импеданс Варбурга (см. рис. 5). Рассчитанные значения  $R_e$ ,  $R_c$  и  $C$  равны 0.25 Ом, 1.11 Ом и  $4.86 \cdot 10^{-5}$  Ф для чистого раствора сульфата натрия и 0.49, 2.15 Ом и  $7.95 \cdot 10^{-5}$  Ф для раствора с БТА. Бензотриазол повышает сопротивление переноса заряда и ёмкость ДЭС.

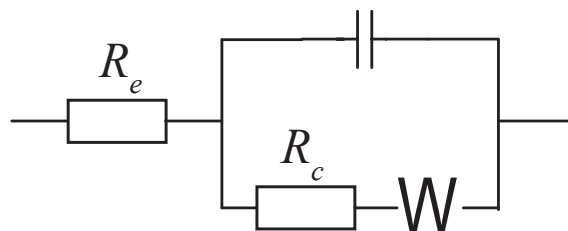


Рис. 5. Эквивалентная схема используемая для моделирования импедансных спектров

Fig. 5. The equivalent circuit for the impedance spectra

### Иодидные и смешанные среды

Двойнослойная область реализуется в чистых иодидных средах с концентрацией 0.5, 1 и 2 М, а также при наличии в растворах

бензотриазола при скоростях сканирования потенциала 5 и 10 мВ/с (рис. 6).

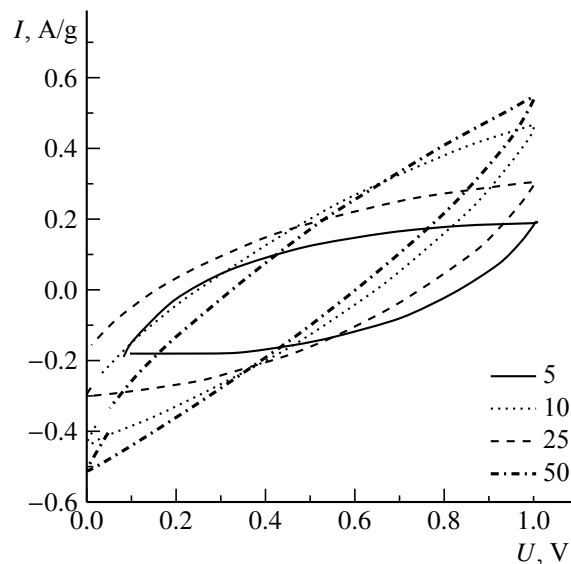


Рис. 6. Цикловольтамперограммы устройства на основе 0.5 М раствора иодида натрия при скоростях развертки потенциала  $v = 5-50$  мВ/с

Fig. 6. Cyclic voltammograms of the device based on the 0.5 M sodium iodide solution at the potential sweep speed of  $v = 5-50$  mV/s

Рассчитанные значения удельной ёмкости устройства в зависимости от концентрации иодида и наличия в растворе БТА приведены в табл. 4.

Таблица 4 / Table 4

Удельная ёмкость  $C$ , Ф/г, в зависимости от скорости развертки потенциала, концентрации иодида натрия и наличия БТА

The specific capacitance  $C$ , F/g, depending on the sweep speed of the potential, the concentration of sodium iodide and the presence of benzotriazole

$v$ , мВ/с	Значения удельной зарядной $C_z$ и разрядной $C_p$ ёмкости, Ф/г, в растворах NaI											
	0.5 М		0.5 М+БТА		1 М		1 М+БТА		2 М		2 М+БТА	
	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$
5	27	26	23	21	35	33	37	37	45	42	38	36
10	20	19	17	16	25	25	28	28	35	34	31	29
25	11	10	10	9	13	12	16	15	22	20	18	16
50	6	5	6	5	7	6	9	9	12	11	10	9

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет  $\pm 0.5$  Ф/г.

Note. Standart deviation of values is  $\pm 0.5$  F/g.

Таблица 5 / Table 5

Удельная ёмкость  $C$ , Ф/г, устройства в зависимости от тока заряда-разряда, напряжения, концентрации NaI и наличия БТА

The specific capacitance  $C$ , F/g, of the device depending on the charge-discharge current, the voltage, the NaI concentration and the presence of benzotriazole

U, В	Значения удельной зарядной $C_3$ и разрядной $C_p$ ёмкости, Ф/г							
	1М		1М + БТА		2М		2М + БТА	
	$C_3$	$C_p$	$C_3$	$C_p$	$C_3$	$C_p$	$C_3$	$C_p$
	$I = 50$ мА							
1.0	50	44	47	45	52	52	49	46
1.2	56	48	56	50	58	55	49	46
1.4	56	51	66	55	65	61	55	53
1.6	63	57	74	65	86	76	83	68
	$I = 80$ мА							
1.2	51	43	50	45	55	53	46	44
1.4	59	47	57	44	61	58	52	50
1.6	67	53	69	57	85	69	77	62
	$I = 100$ мА							
1.2	46	40	46	44	54	52	45	43
1.4	51	44	51	47	59	56	50	48
1.6	58	49	59	53	72	64	67	58

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет  $\pm 0.5$  Ф/г.

Note. Standart deviation of values is  $\pm 0.5$  F/g.

Значения  $C$  в иодидных средах без и при наличии БТА при  $v = 5$  и  $10$  мВ/с выше, чем в сульфатных средах, и растут при увеличении концентрации электролита. При наименьшей  $v$  и росте концентрации NaI от  $0.5$  до  $2$  М удельная ёмкость электрода меняется от  $104$  до  $168$  Ф/г и от  $84$  до  $144$  Ф/г в растворах без и при наличии БТА.

Независимо от концентрации NaI и присутствия БТА гальваностатические кривые симметричны при исследованных токах заряда – разряда. Введение БТА практически не сказывается на зарядном скачке и разрядном падении потенциала, но уменьшает ёмкость устройства в  $2$  М растворе иодида (табл. 5).

Установлено, что изменение  $C$  при наличии БТА в растворе иодида не связано с массой электродного материала. Наибольшие значения разрядной удельной ёмкости

для электрода в  $1$  и  $2$  М растворах NaI составляют  $228$  и  $304$  Ф/г соответственно.

Как и в сульфатных средах, на диаграмме Найквиста полуокружность, соответствующая высокочастотной области при наличии в устройстве БТА, смещена в сторону больших сопротивлений по сравнению с устройством без БТА (рис. 4, б). Первый отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, совпадает с полученным в чистых иодидных средах, что свидетельствует о практически одинаковом сопротивлении растворов, а второй – по значению сопротивления выше. Это может свидетельствовать о повышенном сопротивлении переноса заряда на границе раздела электродный материал/токоотвод. Расчетные значения сопротивления переноса заряда составляют  $0.74$  и  $2.53$  Ом для раствора без БТА и с ним соответственно.

Таким образом, лучшие удельные характеристики характерны для устройств на основе иодида натрия. Значения удельной ёмкости, полученные для макетов с NaI, в два раза выше ёмкости, наблюдаемой при использовании Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Столь существенное различие может быть обусловлено как разным радиусом анионов, так и протеканием фарадеевских процессов с участием иодида [7]. Однако на ЦВА отсутствуют признаки протекания фарадеевских процессов (см. рис. 5), что делает первый фактор преобладающим. БТА в исследованных растворах практически не меняет или незначительно снижает удельную ёмкость и выполняет роль ингибитора коррозии токоотвода.

Изменение энергетических характеристик устройств возможно при использовании смесей электролитов. Рассмотрено электрохимическое поведение макетов на основе смесей с разным соотношением сульфата и иодида натрия с суммарной концентрацией анионов 1 М. Значения удельной ёмкости для смешанных электролитов в зависимости от соотношения сульфат- и иодид-ионов приведены в табл. 6.

Удельная ёмкость устройств на основе смешанного электролита при всех соотношениях ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и I<sup>-</sup> выше по сравнению с чистым сульфатным раствором и близка

по значениям к наблюдаемой для макетов на основе 1 М раствора иодида натрия (см. табл. 1, 4). Разрядная удельная ёмкость электрода при  $v = 5$  мВ/с и соотношении сульфат- и иодид-ионов 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1 составляет 144, 120 и 132 Ф/г в растворах без БТА и 136, 136 и 112 Ф/г при его наличии.

Гальваностатические заряд-разрядные кривые устройств на основе смешанных электролитов при рабочем напряжении 1 В симметричны и характеризуются малым значением падения напряжения при разряде.

Следует отметить характер изменения удельной ёмкости при росте тока и постоянном напряжении, а также при увеличении напряжения и постоянном токе. Так, при постоянном напряжении рост тока ведет к снижению удельной ёмкости, а растущее напряжение при постоянном токе увеличивает ёмкость (табл. 7).

Наиболее четко эта зависимость реализуется при соотношении указанных ионов 1 : 3 и 1 : 1. Годографы импеданса устройств на основе смесевых растворов представлены на рис. 7.

В смешанных растворах в низкочастотной области на годографах отсутствует или слабо выражен участок с наклоном 45°, который определяется диффузией ионов внутри электрода. На диаграмме наблюдаются две полуокружности. При введении в раствор

Таблица 6 / Table 6

Зависимость удельной ёмкости от состава среды, наличия БТА и скорости сканирования потенциала  
The dependence of the specific capacity on the composition of the medium, the presence of benzotriazole and the scanning rate of the potential

v, мВ/с	Значения удельной зарядной $C_z$ и разрядной $C_p$ ёмкости, Ф/г, в растворе при соотношении сульфат: иодид ионов и наличии БТА											
	1 : 3		1 : 3 + БТА		1 : 1		1 : 1 + БТА		3 : 1		3 : 1 + БТА	
	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$	$C_z$	$C_p$
5	38	36	38	34	33	30	36	34	35	33	31	28
10	28	26	29	27	25	24	30	27	31	28	21	19
25	15	13	16	13	14	12	18	17	19	17	11	9
50	8	7	16	15	7	7	11	10	11	10	6	5

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет  $\pm 0.5$  Ф/г.

Note. Standart deviation of values is  $\pm 0.5$  F/g.

Таблица 7 / Table 7

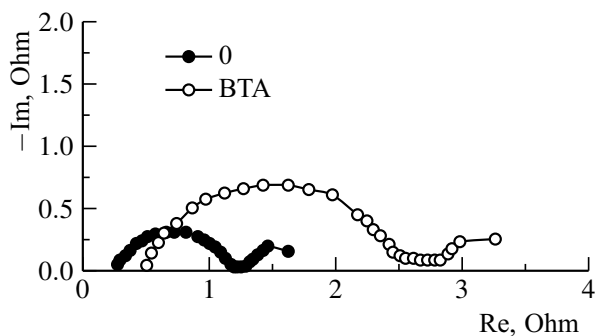
Удельная ёмкость  $C$ , Ф/г, в зависимости от тока заряда-разряда, напряжения, соотношения сульфата и иодида натрия и наличия БТА

The specific capacitance  $C$ , F/g, depending on the charge-discharge current, the voltage, the ratio of sodium sulfate and sodium iodide and the presence of benzotriazole

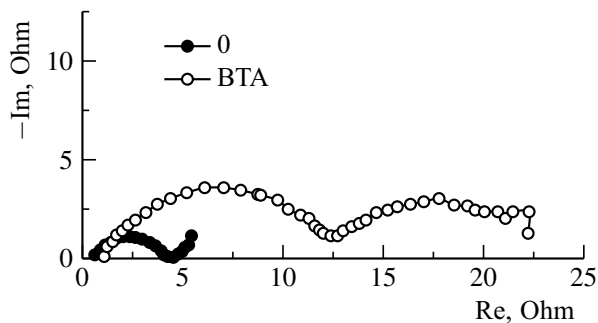
U, В	Значения удельной зарядной $C_3$ и разрядной $C_p$ ёмкости, Ф/г, в смесях сульфата и иодида натрия											
	1 : 3		1 : 3 + БТА		1 : 1		1 : 1 + БТА		3 : 1		3 : 1 + БТА	
	$C_3$	$C_p$	$C_3$	$C_p$	$C_3$	$C_p$	$C_3$	$C_p$	$C_3$	$C_p$	$C_3$	$C_p$
	$I = 50$ мА											
1.0	50	47	48	44	41	38	41	39	39	37	37	35
1.2	55	49	53	48	45	42	42	43	40	38	39	37
1.4	64	50	60	51	51	45	50	44	42	38	40	37
1.6	94	54	78	54	69	50	65	43	45	38	42	37
	$I = 80$ мА											
1.2	52	46	49	45	43	39	48	39	39	36	35	32
1.4	57	49	54	48	47	42	43	40	40	36	37	33
1.6	68	52	61	52	54	46	51	45	42	37	39	34
	$I = 100$ мА											
1.2	52	44	47	43	40	37	40	37	38	35	32	29
1.4	59	49	51	46	44	40	44	39	40	36	35	31
1.6	68	52	59	49	51	44	51	44	43	36	38	31

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет  $\pm 0.5$  Ф/г.

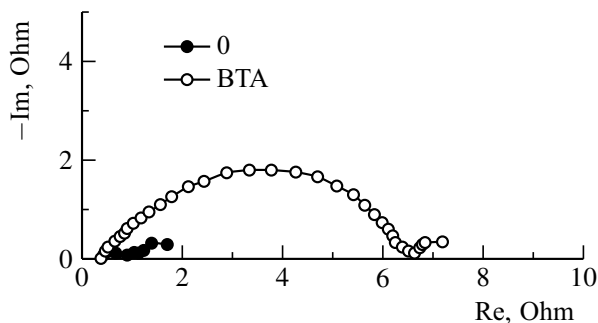
Note. Standart deviation of values is  $\pm 0.5$  F/g.



a/a



b/b



c/c

Рис. 7. Годографы импеданса устройств на основе смесевых растворов при соотношении ионов сульфата и иодида 1 : 3 (а), 1 : 1 (б) и 3 : 1 (в) без (0) и при наличии БТА

Fig. 7. The hodographs of the impedance of the devices based on mixed solutions with the ratio of sulfate and iodide ions of 1 : 3 (a), 1 : 1 (b) and 3 : 1 (c) without (0) and in the presence of benzotriazole

БТА их диаметр увеличивается и сдвигается к большему сопротивлению, что обусловлено ингибирующим действием бензотриазола (табл. 8).

**Таблица 8 / Table 8**

Значения  $R_e$  и  $R_c$  для устройств на основе разных электролитов

The  $R_e$  and  $R_c$  values for the devices based on different electrolytes

Состав электролита	$R_e$ , Ом	$R_c$ , Ом
1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + БТА	0.25/0.49	1.11/2.15
1 M NaI/1M NaI + БТА	0.37/0.31	0.74/2.53
1 M (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaI, 1 : 3)/ (1 : 3 + БТА)	0.21/0.39	0.96/2.09
1 M (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaI, 1 : 1)/ (1 : 1 + БТА)	0.29/0.80	3.70/11.37
1 M (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaI, 3 : 1)/ (3 : 1 + БТА)	0.30/0.38	0.60/4.57

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет  $\pm 0.5$  Ф/г.

Note. Standart deviation of values is  $\pm 0.5$  F/g.

Таким образом, варьированием концентраций сульфата и иодида натрия в смесях

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Бутовой Вере Валерьевне, кандидату химических наук, сотруднику международного центра «Интеллектуальные материалы» Южного федерального университета за определение удельной поверхности методом Брунауэра – Эммета – Телера использованной углеродной ткани.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации (тема № 13.3005.2017/4.6).

#### ВЫВОДЫ

можно получить хорошие ёмкостные характеристики, близкие по значениям к параметрам, наблюдаемым в более концентрированных чистых иодидных средах.

1. При использовании в качестве рабочего электролита водных растворов сульфата и иодида натрия одинаковой концентрации большее значение удельной ёмкости реализуется в случае иодидов, что обуславливается разным радиусом анионов и вкладом псевдоёмкости.

2. Использование смешанных сульфат-иодидных электролитов позволяет получить удельные характеристики устройства, близкие к наблюдаемым в более концентрированных иодидных средах.

3. Введение бензотриазола практически не меняет удельной ёмкости устройств на основе сульфатных, иодидных и смешанных сульфатно-иодидных электролитов, но при этом снижает коррозию никелевого токовода.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Vera V. Butova, Cand. Sci. (Chem.), Smart Research Institute, Southern Federal University, for determining the specific surface areas of the materials by the BET method.

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (topic No. 13.3005.2017/4.6).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications. New York : Kluwer Academic/Plenum Press, 1999. 698 p.

2. Pollak E., Levy N., Eliad L., Salitra G., Soffer A., Aurbach D. Review on engineering and characterization of activated carbon electrodes for electrochemical double layer capacitors and separation processes // Israel Journal of Chemistry. 2008. Vol. 48, № 3–4. P. 287–303. DOI: <https://doi.org/10.1560/IJC.48.3-4.287>

3. Zhou C., Liu J. Carbon nanotube network film directly grown on carbon cloth for high-performance solid-state flexible supercapacitors // Nanotechnology. 2013. Vol. 25, № 3. 035402. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/3/035402>

4. Кузнецов Ю. И., Андреева Н. П., Агафонкина М. О. Адсорбция и защитные свойства 1,2,3-бензотриазола на сплаве МНЖ 5-1 в нейтральных растворах // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 10. С. 1100–1104. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0424857014100041>

5. Трабанелли Дж., Фриньяни А., Монтичелли Ч., Зукки Ф. Алкилзамещенные бензотриазолы как ингибиторы коррозии железа и меди // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 5. С. 29–34.

6. Chae J., Chen G. 1.9 V aqueous carbon-carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 86. P. 248–254. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.033>

7. Abbas Q., Babuchowska P., Frackowiak E., Beguin F. Sustainable AC/AC hybrid electrochemical capacitors in aqueous electrolyte approaching the performance of organic systems // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 326. P. 652–659. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.094>

## REFERENCES

1. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications*. New York, Kluwer Academic/Plenum Press, 1999. 698 p.

2. Pollak E., Levy N., Eliad L., Salitra G., Soffer A., Aurbach D. Review on engineering and characterization of activated carbon electrodes for electrochemical double layer capacitors and separation processes. *Israel Journal of Chemistry*, 2008, vol. 48, no. 3–4, pp. 287–303. DOI: <https://doi.org/10.1560/IJC.48.3-4.287>

3. Zhou C., Liu J. Carbon nanotube network film directly grown on carbon cloth for high-performance solid-state flexible supercapacitors. *Nanotechnology*, 2013, vol. 25, no. 3, 035402. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/3/035402>

4. Kuznetsov Y. I., Andreeva N. P., Agafonkina M. O. Adsorption and protecting properties of 1,2,3-benzotriazole on MNZh 5-1 alloy in neutral solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014,

vol. 50. no. 10, pp. 989–993 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.7868/S0424857014100041>

5. Trabanelli Dzh., Frin'yani A., Montichelli Ch., Zukki F. Alkyl-substituted benzotriazoles as inhibitors of iron and copper corrosion. *Korroziya: materialy, zashchita* [Corrosion: materials, protection], 2015, no. 5, pp. 29–34 (in Russian).

6. Chae J., Chen G. 1.9 V aqueous carbon-carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 86, pp. 248–254. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.033>

7. Abbas Q., Babuchowska P., Frackowiak E., Beguin F. Sustainable AC / AC hybrid electrochemical capacitors in aqueous electrolyte approaching the performance of organic systems. *J. Power Sources*, 2016, vol. 326. pp. 652–659. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.094>

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Бережная Александра Григорьевна** – доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный государственный университет». Служебный тел.: (863) 21-840-00, доб. 11486, e-mail: [berezhnaya-aleksandra@mail.ru](mailto:berezhnaya-aleksandra@mail.ru)

**Чернявина Валентина Владимировна** – кандидат химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный государственный университет». Служебный тел.: (863) 21-840-00, доб. 11486, e-mail: [vchernyavina@yandex.ru](mailto:vchernyavina@yandex.ru)

**Гаврикова Светлана Олеговна** – студент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный государственный университет». E-mail: [s.gavrikova@gmail.com](mailto:s.gavrikova@gmail.com)

### Библиографическое описание статьи

Бережная А. Г., Чернявина В. В., Гаврикова С. О. Влияние состава электролита на удельную ёмкость устройств с углеродной тканью Бусофит Т-040 // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 1. С. 33–44. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-33-44>

### For citation

Berezhnaya A. G., Chernyavina V. V., Gavrikova S. O. The Influence of Electrolyte Composition on the Specific Capacity of Devices with Carbon Tissue Busofit T-040. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 33–44 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-33-44>

УДК 544.6:546.26-162:542.06

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ГРАФИТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ  
В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА**

**Е. В. Яковлева<sup>1</sup>✉, А. В. Яковлев<sup>1</sup>, В. В. Краснов<sup>2</sup>, В. Н. Целуйкин<sup>2</sup>,  
А. С. Мостовой<sup>2</sup>, Н. Ю. Курамина<sup>1</sup>, С. В. Брудник<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.»  
410054, Россия, Саратов, Политехническая, 77

<sup>2</sup>Энгельсский технологический институт (филиал) Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический  
университет им. Гагарина Ю. А.»  
413100, Россия, Саратовская область, Энгельс, пл. Свободы, 17

✉ E-mail: elenayakovleva1977@list.ru

Поступила в редакцию: 07.02.2020 / Принята: 24.02.2019 / Опубликовано: 31.03.2020

Приводятся результаты исследования электрохимического диспергирования чешуйчатого графита в серной кислоте. Показано, что наибольшая эффективность диспергирования достигается при использовании крупных фракций графита с размером частиц свыше 200 мкм. Установлено образование при анодном окислении графита структур многослойного оксида графена (ОГ) с толщиной 0.1–1.0 мкм и латеральными размерами до 100 мкм. Идентификация графеновых структур проводилась рентгенофазовым анализом и ИК-Фурье спектроскопией. Показана возможность получения свободных от основы пленок из частиц многослойного ОГ без участия связующего с перспективой применения их для создания гибких электродов суперконденсаторов и ХИТ.

*Ключевые слова:* многослойный оксид графена, электрод, суперконденсатор.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

**Electrochemical Nanostructuring of Graphite for Application in Chemical Current Sources**

**Elena V. Yakovleva<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-8489-9804>, elenayakovleva1977@list.ru

**Andrei V. Yakovlev<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>, aw\_71@mail.ru

**Vladimir V. Krasnov<sup>2</sup>**, <https://orcid.org/0000-0001-6302-0728>, vladimir.krasnov.1954@mail.ru

**Vitalii N. Tseluikin<sup>2</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-7977-5823>, tseluikin@mail.ru

**Anton S. Mostovoy<sup>2</sup>**, <https://orcid.org/0000-0003-2828-9988>, mostovoy19@rambler.ru

**Nataliya Y. Kuramina<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-7024-3687>, kuz.net.sovaNaTa@yandex.ru

**Sergei V. Brudnik<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0001-7093-6494>, sergbrudnik@gmail.com

<sup>1</sup>*Yuri Gagarin Saratov State Technical University*

*77 Polytekhnicheskaya St., 410054 Saratov, Russia*

<sup>2</sup>*Engels Technological Institute (Branch), Yuri Gagarin Saratov State Technical University*

*17 Svobody Sq., 413100 Engels, Saratov oblast, Russia*

Received: 07 February 2020 / Accepted: 24 February 2019 / Published: 31 March 2020

The results of the study of electrochemical dispersion of flake graphite in sulfuric acid were presented. It was shown that the highest dispersion efficiency was achieved while using large fractions of graphite with a particle size being more than 200 microns. The formation of the multilayer graphene oxide structures with the thickness of 0.1–1.0 microns and lateral dimensions up to 100 microns during anodic oxidation of graphite was established. The graphene structures were identified by the x-ray phase analysis and IR-Fourier spectroscopy. The possibility of obtaining base-free films from multilayer graphene oxide particles without the participation of a binder was shown, with the prospect of using them to create the flexible electrodes for supercapacitors and chemical current sources.

*Keywords:* multilayer graphene oxide, electrode, supercapacitor.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы традиционно применяются при создании электродов химических источников тока и суперконденсаторов [1]. Одним из перспективных материалов является графеновые материалы, обладающие высокой электропроводностью и механической прочностью [2–5]. Графеновые пленки на бумажной подложке обладают высокой проводимостью ( $11 \text{ Ом}\cdot\text{м}^2$ ) [3], а полупроводниковые твердотельные гибкие суперконденсаторы, изготовленные на основе таких графеновых пленок, обеспечивают высокую удельную емкость  $11.3 \text{ мФ}\cdot\text{см}^{-2}$  [3] и  $131 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  [4]. Использование наноструктурированного углерода  $160\text{--}200 \text{ мкм}$  в композиционных электродах суперконденсатора позволяет увеличить его удельную электрическую емкость до  $160 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  [6]. При этом наряду с емкостью двойного электрического слоя такие электроды обладают псевдоемкостью, обусловленной окислительно-восстановительными процессами с участием поверхностных функциональных групп [6, 7]. В исследовании [7] показана возможность применения плёнок оксида графена в качестве электродов симметричного суперконденсатора. Применение графена в качестве электродного материала суперконденсатора с гелеобразным полимерным твердым электролитом диоксида циркония стабилизированного иттрием с ёмкостью до  $20\cdot 10^3 \text{ мкФ}/\text{см}^2$  практически реализовано в патенте [8]. Перспективность применения оксида графена и его восстановленных форм в качестве электродов суперконденсатора отмечается в обзоре [9], при этом важную роль играет геометрия частиц оксида графена и их толщина.

Основными препятствиями, ограничивающими применение графеновых материалов являются высокая стоимость и сложности при масштабировании [1]. Для решения указанных проблем возможно применение электрохимического подхода при синтезе оксида графена [3,10], который позволяет получать материал в достаточных для прикладного использования количествах и более

экологически безопасен по сравнению с более изученным методом Хаммерса [11–13].

Данная работа посвящена исследованию электрохимического синтеза многослойного окисленного графена в серной кислоте, а также структурных и функциональных характеристик полученного материала, обеспечивающих возможность его использования при подготовке электродов химических источников тока и суперконденсаторов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях использовались дисперсные графитовые порошки китайского производства (стандарт GB/T 3518–95) с размером частиц до  $630 \text{ мкм}$ . В качестве электролита применялся  $83 \text{ мас.}\%$  раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  квалификации ОСЧ (ГОСТ 14262-78). Электрохимические измерения проводились на потенциостате IPC Pro MF (Вольта, Россия) в трехэлектродной ячейке с использованием платиновых катода и токоотвода анода. Электродные потенциалы измерялись относительно ртутносulfатного электрода сравнения (РСЭС). Синтезированные соединения подвергали гидролизу ( $t = 15\text{--}18^\circ\text{C}$ ) в течение 15 минут при перемешивании до  $\text{pH} = 5\text{--}7$  с последующей сушкой ( $90\text{--}100^\circ\text{C}$ ). Исследования распределения размеров частиц окисленного графита в водных суспензиях производились лазерным анализатором размеров частиц Fritsch Analysette-22 NanoTech (Fritsch, Германия) с диапазоном измерения  $0.01\text{--}2100 \text{ мкм}$ . Исследование поверхности и структуры частиц наноструктурированного графита осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным анализом EXplorer (Aspex, США). ИК-Фурье спектроскопию частиц наноструктурированного графита проводили на «IRTracer-100» (Shimadzu, Япония). Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария).



## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические исследования проводились на порошках природного графита, предварительно разделенного на фракции (табл. 1). Для получения интеркалированного графита использовали дисперсию

Таблица 1 / Table 1

Фракционный состав графита  
The fractional composition of graphite

Фракции графита	1	2	3	4	5	6	7	Исходный графит
<i>d</i> , мкм	400–630	315–400	200–315	160–200	100–160	63–100	50–63	50–630
%	10.3	11.7	62.4	13.2	2.0	0.25	0.15	100

графита в  $H_2SO_4$  с массовым соотношением 1 : 1.3. Электрохимическое окисление проводили в гальваностатическом режиме током 0.4 А ( $0.2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  графита) с варьированием количества пропущенного электричества и контролем потенциала (рис. 1).

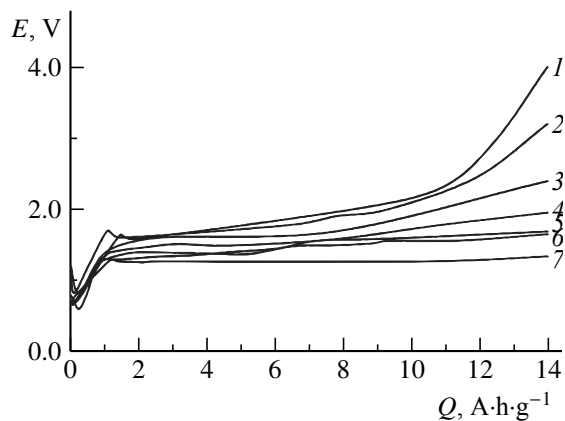
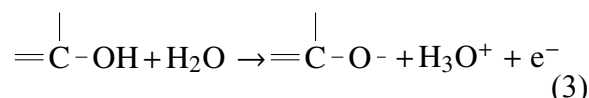
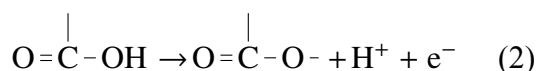
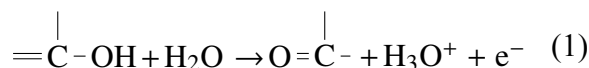


Рис. 1. Изменение потенциала графитовых электродов с различным фракционным составом (см. табл. 1) при анодной гальваностатической поляризации ( $I = 0.2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ )

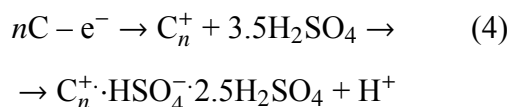
Fig. 1. The change in the potential of graphite electrodes with different fractional composition during anodic galvanostatic polarization ( $I = 0.2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ ). The fractional composition is presented in Table 1

При анодной поляризации графитового электрода на гальваностатических кривых

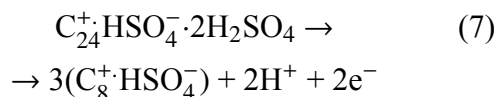
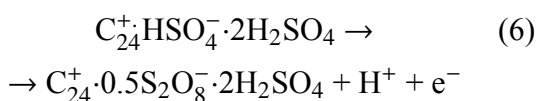
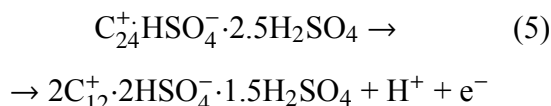
отмечается снижение потенциала на 0.3–0.4 В обусловленное окислением поверхностных функциональных групп, например по реакциям:



Эти процессы приводят к возникновению напряжения в углеродных сетках и их расклиниванию от поверхности в глубь образца. Последующий рост потенциала до 1.3–1.6 В, вероятно, связан с протеканием реакции интеркалирования графита:



Реакция (4) соответствует заключительной стадии интеркалирования и образованию бисульфата графита I степени внедрения, что подтверждается появлением характерного для данного соединения синего цвета. Данный процесс завершается при накоплении количества электричества порядка  $0.5 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , и сопровождается увеличением объема графитового электрода до 180% относительно исходного, что коррелирует с теоретическим увеличением межплоскостных расстояний с  $3.34 \text{ \AA}$  в исходном графите до  $6 \text{ \AA}$  в бисульфате графита I степени внедрения. Последующее пропускание количества электричества свыше  $0.5 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  приводит к переокислению бисульфата графита, например по реакциям:



Кроме того, можно предположить образование в межслоевых пространствах графитовой матрицы пероксидсерной кислоты  $H_2S_2O_8$ . При сообщении количества электричества порядка 1.2 А на электродах из графита крупных фракций (см. рис. 1, кривые 1, 2) достигаются потенциалы выделения кислорода 2.1–2.2 В с возможным окислением углеродной матрицы и образованием  $CO$ ,  $CO_2$ . Образующиеся газы также приводят к дальнейшему расслоению графитовых частиц, что подтверждается результатами исследования распределения частиц

окисленного графита по размерам (табл. 2). Кроме того, при взаимодействии окисленного графита с водой эксфолиация графитовых частиц увеличивается в результате поглощения молекул воды молекулами  $H_2SO_4$  в межслоевых пространствах графитовой матрицы, что подтверждается возрастанием объема гидролизованного и высушенного окисленного графита в 10-11 раз, по сравнению с исходным графитом. Одновременно для крупных частиц исходного графита регистрируется появление частиц с модальными размерами менее 100 мкм, что говорит об

Таблица 2 / Table 2

Распределение частиц электрохимически окисленного графита по размерам в водной дисперсии  
Particle size distribution of electrochemically oxidized graphite in the aqueous dispersion

№ образца	Q, А·ч/г	d, мкм	d*, мкм	Содержание фракции, %					
				< 1 мкм	< 1 мкм*	< 10 мкм	< 10 мкм*	< 100 мкм	< 100 мкм*
1	0.5	775	30	0.5	1.0	6.0	14.5	21.5	99.0
	0.7	750	30	0.6	1.1	7.0	14.5	24.0	99.0
	1.5	750	35	0.1	1.3	0.8	7.0	5.0	99.0
2	0.5	700	35	0	0.7	0.3	12.5	3.5	93.0
	0.7	725	35	0.2	1.0	1.7	15.5	7.0	97.5
	1.5	725	35	0.1	0.5	1.0	7.5	6.0	99.0
3	0.5	680	35	0	0.5	0.1	10.0	2.0	90.0
	0.7	680	35	0	0.5	0.1	10.0	2.5	96.0
	1.5	680	35	0	0.5	0.1	10.0	2.5	97.0
4	0.5	350	77	0	0.2	0	10.0	3.0	83.0
	0.7	350	90	0	0.2	0.2	6.5	4.5	85.0
	1.5	375	80	0	0.3	0.1	13.5	4.0	88.0
5	0.5	250	65	0	0.3	0.1	13.0	8.0	90.0
	0.7	250	70	0	0.5	0.3	14.5	8.0	90.0
	1.5	250	65	0	0.5	0.5	14.5	9.0	92.0
6	0.5	210	77	0	0.2	0.4	11.0	20.5	85.0
	0.7	170	75	0	0.3	0.5	12.5	22.0	88.0
	1.5	170	82	0	0.3	0.5	10.0	23.0	90.0
7	0.5	88	67	0	0.2	0.8	8.0	66.0	90.0
	0.7	82	62	0	0.2	1.1	7.0	75.0	93.0
	1.5	94	68	0	0.2	0.8	5.0	60.0	97.0

\* – после ультразвуковой обработки.

\* – after ultrasonic treatment.

эффективности электрохимического диспергирования графита. Следует отметить склонность частиц окисленного графита к агломерации в водной дисперсии, что проявляется в увеличении средних размеров углеродных кластеров до 700 мкм для крупных исходных фракций графита (см. табл. 2). При ультразвуковом воздействии для всех образцов отмечается значительное уменьшение модальных размеров частиц, причем для образцов крупных фракций (см. табл. 2) модальный размер уменьшается в 10–20 раз по сравнению с размерами исходных частиц графита, а доля частиц с размером меньше 10 мкм достигает 15% от общего количества.

Свободная энергия любой дисперсной системы определяется как межфазной областью, так и напряженностью. Теоретическая площадь поверхности графена-монослоя составляет  $\sim 2590 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  [13], следовательно, для поддержания дисперсии требуется ввести энергетический барьер для агрегации за счет электростатического или стерического отталкивания. При достаточно высоком энергетическом барьере броуновское движе-

ние будет обеспечивать седиментационную устойчивость дисперсии. С этой целью, как правило, подбирают полярные апротонные растворители [13–15], либо проводят химическое или термическое восстановление оксида графена [13, 14, 16]. После удаления  $\text{H}_2\text{O}$  к полученному препарату добавляли 93%-ный раствор  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Получали спиртовую суспензию с содержанием окисленного графита порядка 6%. Агломерация частиц окисленного графита в спиртовой суспензии значительно снижается, что подтверждается увеличением доли частиц с размером  $\leq 10 \text{ мкм}$  до 43% при уменьшении модального размера частиц до 17.33 мкм (рис. 2, а). Для декантированной фракции (рис. 2, б) удается стабилизировать спиртовую суспензию окисленного графита с модальным размером 1.25 мкм и долей частиц с размером менее 10 мкм до 72%, причем доля частиц с размером до 1 мкм составляет 17%.

По результатам сканирующей электронной микроскопии можно представить структуру частиц многослойного оксида графена в виде периодически повторяющихся упорядоченных слоев с толщиной менее 0.1 мкм,

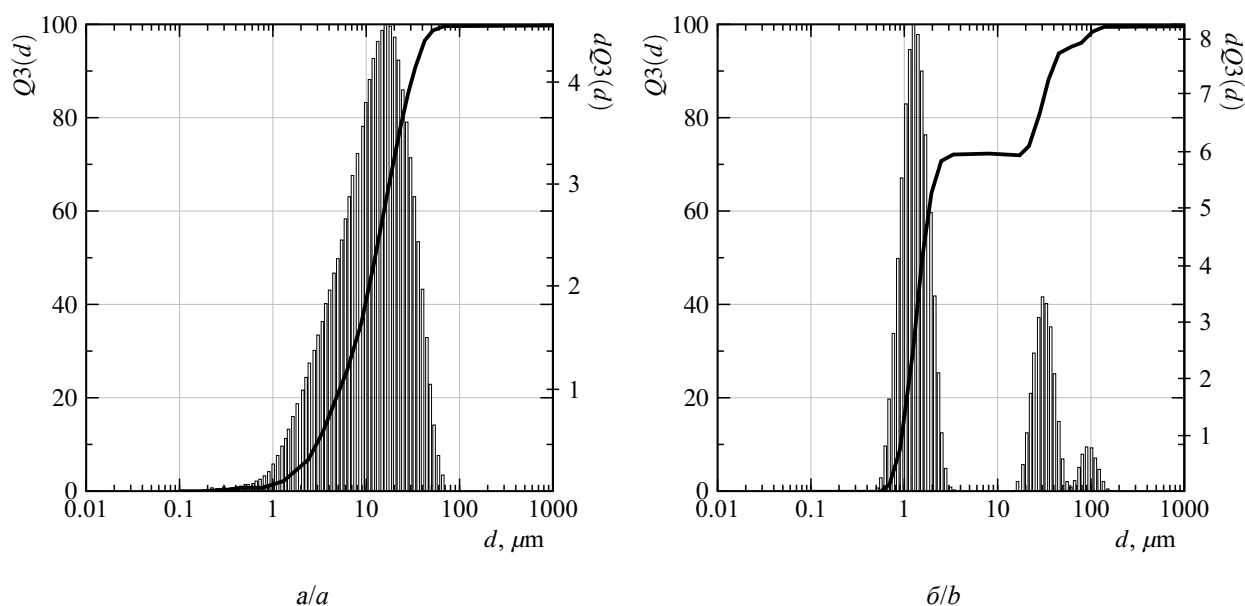


Рис. 2. Распределение частиц окисленного графита (см. табл. 2, образец 2,  $Q = 0.7 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) по размерам в спиртовой суспензии: а – общая фракция; б – декантированная фракция

Fig. 2. The distribution of oxidized graphite particles (Table 2, sample 2,  $Q = 0.7 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) by size in the alcohol suspension: а – total fraction; б – decanted fraction

(рис. 3 а, б), что согласуется с результатами работ [12, 15]. На рентгенограмме регистрируется характерный для оксида графена пик при  $2\theta = 11.45^\circ$  (рис. 4), что соответствует межслоевому расстоянию  $7.78 \text{ \AA}$ , вычисленному по уравнению Брэгга [15], и поз-

воляет классифицировать полученное соединение как многослойный оксид графена [14, 16, 17].

Для получения пленок из многослойного оксида графена суспензию капельным методом распределяли на полипропилено-

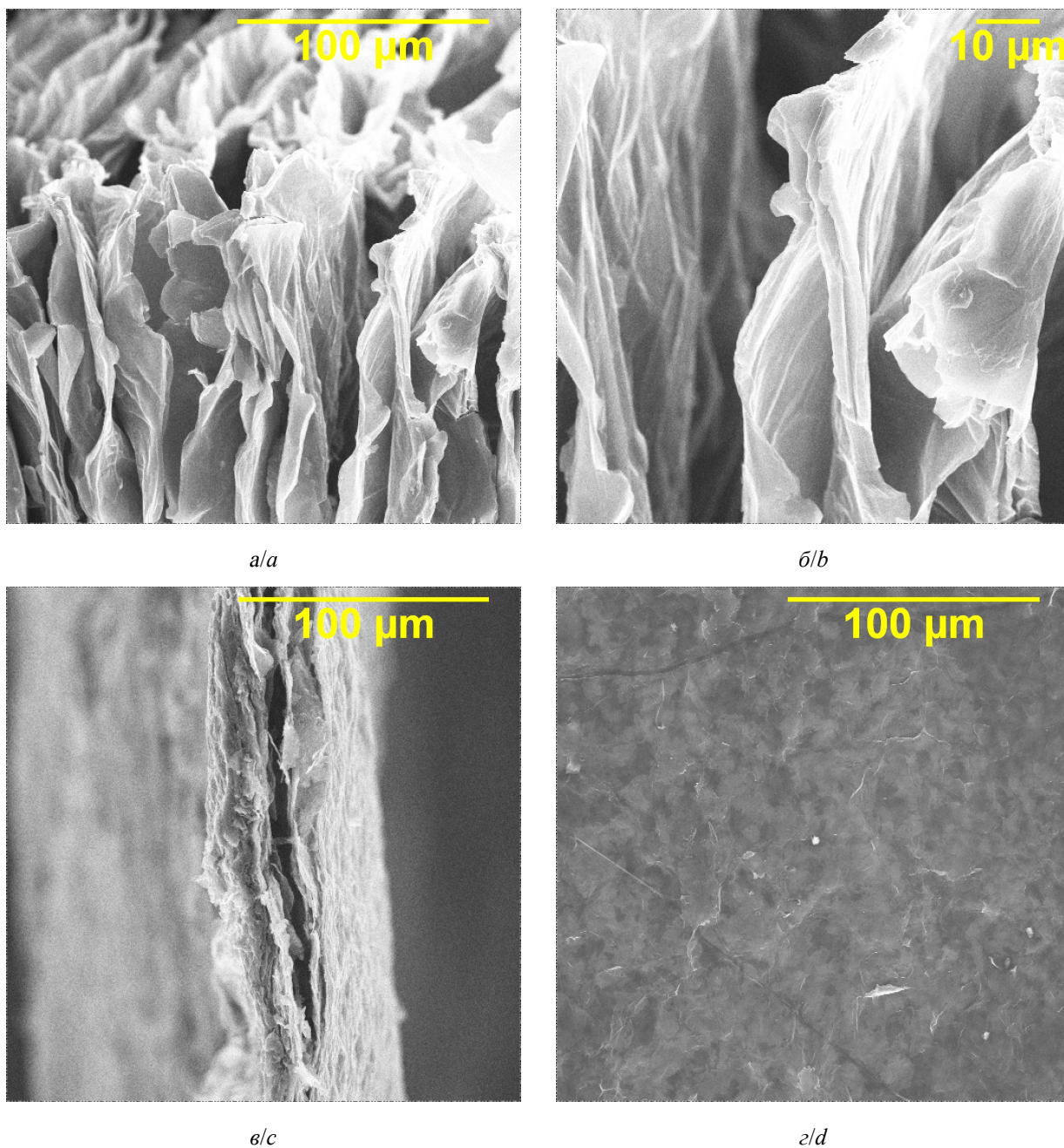


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия электрохимически окисленного графита (а, б) и пленок на основе многослойного оксида графена (в, г)

Fig. 3. The SEM of electrochemically oxidized graphite (a, b) and the films based on the multilayer graphene oxide (c, d)

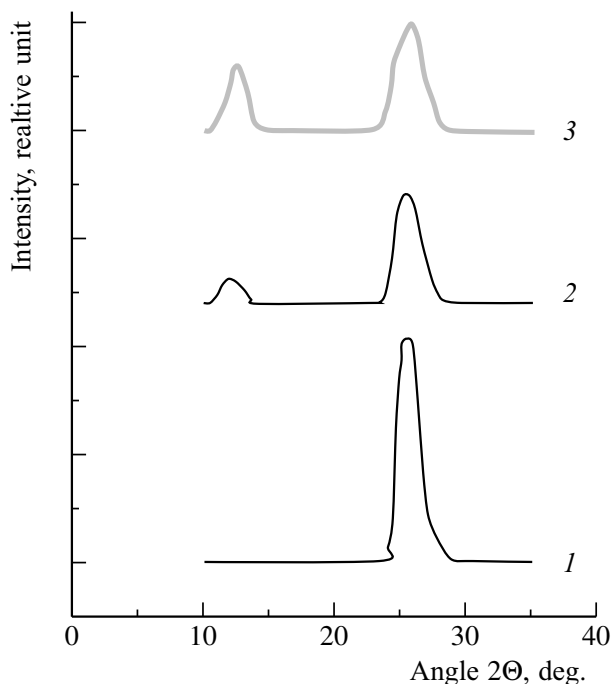


Рис. 4. Рентгенограмма электрохимически окисленного графита,  $A \cdot h \cdot g^{-1}$ : 1 – 0.5, 2 – 0.7, 3 – 1.5

Fig. 4. The X-ray diffraction pattern of electrochemically oxidized graphite,  $A \cdot h \cdot g^{-1}$ : 1 – 0.5, 2 – 0.7, 3 – 1.5

вое фильтроплатно с размером ячеек менее 0.1 мкм. Сформировавшаяся на поверхности фильтра углеродная пленка высушивалась при температуре 20–25°C в течение 2 часов, после чего отделялась от фильтроплатна с фактурой графитированной бумаги (рис. 3, в, г). Толщина пленки составляла 20–40 мкм в зависимости от количества нанесенных слоев многослойного оксида графена.

Поверхностные функциональные группы состоят преимущественно из –ОН групп (основания и фенолы), чему соответствует ярко выраженный пик при  $3417 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 5) и гидроксильных групп, находящихся между графеновыми слоями (полоса между  $2800 \text{ cm}^{-1}$  и  $3100 \text{ cm}^{-1}$ ). Пик при  $1627 \text{ cm}^{-1}$  обусловлен наличием  $sp^2$ -гибридизации  $C=C$  в структуре графена [12]. Пик при  $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$  соответствует пику поглощенных молекул  $CO_2$  [15]. Полоса между  $1106$  и  $1005 \text{ cm}^{-1}$  соответствует  $C-O-C$  (эпоксигруппы) [15]. Полоса при  $1384 \text{ cm}^{-1}$  представляет собой деформационное колебание

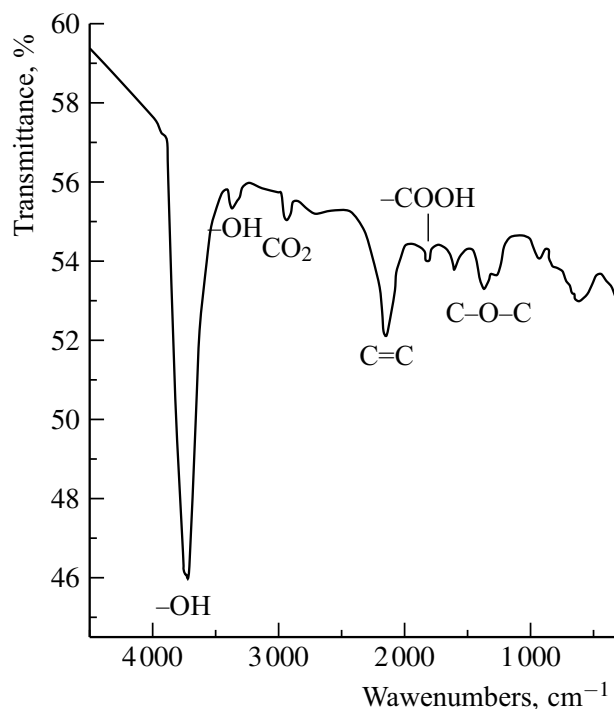


Рис. 5. ИК-Фурье спектроскопия электрохимически окисленного графита

Fig. 5. IR-Fourier spectroscopy of electrochemically oxidized graphite

в –COOH-группах. Полученные результаты также подтверждают образование многослойного оксида графена.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показана возможность получения многослойного оксида графена электрохимическим окислением дисперсных порошков природного графита в  $H_2SO_4$ . Предложенный метод позволяет получать графеновые материалы на основе природного графита в достаточных для прикладного использования количествах. Показано, что эксфолиация графита происходит последовательно при анодном окислении с образованием оксида графита, при последующем гидролизе с образованием многослойного оксида графена. Основным преимуществом предложенного метода по отношению к традиционному методу Хаммера является отсутствие необходимости использования сильных окисли-

телей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.), что повышает экологическую безопасность процесса и чистоту синтезируемых соединений. Кроме того, при электрохимическом окислении графита происходит более равномерное заполнение межслоевых пространств интеркалатом, а следовательно, образуются соединения с однородной структурой. Также по-

казана возможность получения свободных пленок из многослойного оксида графена. Особенности слоистой структуры и химического состава поверхности многослойного оксида графена делают этот материал перспективным для создания электродов суперконденсаторов и химических источников тока.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-19048)

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-29-19048).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheng Yang, Martin R. Lohe, Klaus Müllen, Xinliang Feng. New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches : Production and Applications // *Advanced Materials*. 2016. № 28. P. 6213–6221. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201505326>
2. Revo S. L., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Kuzishin M. M. Electrode material for supercapacitors based on nanostructured carbon // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2013. Vol. 49. P. 68–72. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375513010122>
3. Parvez K., Wu Z.-S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X., Müllen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 16. P. 6083–6091. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja5017156>
4. Goma A. M. Ali, Mashitah M. Yusoff, Kwok Feng Chong. Graphene : electrochemical production and its energy storage properties // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016. Vol. 11, № 16. P. 9712–9717.
5. Jianyun Cao, Pei He, Mahdi A. Mohammed, Xin Zhao, Robert J. Young, Brian Derby, Ian A. Kinloch, Robert A. W. Dryfe Two-Step Electrochemical Intercalation and Oxidation of Graphite for the Mass Production of Graphene Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. P. 17446–17456. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08515>
6. Рачий Б. И., Будзуляк И. М., Иваненко Е. А., Рево С. Л. Композиция «нанопористый углерод – термически расширенный графит» как эффективный электродный материал для суперконденсаторов // *Электронная обработка материалов*. 2015. Т. 51, № 5. С. 90–98.
7. Губин С. П., Рычагов А. Ю., Чупров П. Н., Ткачев С. В., Корнилов Д. Ю. Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена // *Электрохимическая энергетика*. 2015. Т. 15, № 2. С. 57–63.
8. Суперконденсатор : пат. 2523425С2 Российская Федерация. МПК H01G9/042, H01G 11/36, H01M 6/8 ; заявл. 12.05.12 ; опубл. 20.07.14. 6 с.
9. Рычагов А. Ю., Вольфович Ю. М., Вортынцева М. А., Квачева Л. Д., Конев Д. В. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов // *Электрохимическая энергетика*. 2012. Т. 12, № 4. С. 167–180.
10. Singh R., Tripathi C. C. Synthesis of Colloidal Graphene by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Lithium Sulphate // *Materials Today : Proceedings*. 2018. Vol. 5, № 1. P. 973–979. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.173>
11. Dreyer D. R., Jia H. P., Bielawski C. W. Graphene oxide : a convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions // *Angewandte Chemie International Edition Engl.* 2010. Vol. 49, № 38. P. 6813–6816. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201002160>.
12. Li Q., Guo X., Zhang Y., Zhang W., Ge C., Zhao L., Wang X., Zhang H., Chen J., Wang Z., Sun L. Porous graphene paper for supercapacitor applications // *Journal of Materials Science and Technology*. 2017. Vol. 33. P. 793–799. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.018>.
13. Johnson D. W., Dobson B. P., Coleman K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2015. Vol. 20, № 5–6. P. 367–382. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.11.004>
14. Wang J., Salihi E. C., Šiller L. Green reduction of graphene oxide using alanine // *Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 72, № 3. P. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msc.2016.11.017>
15. Zaaba N. I., Foo K. L., Hashima U., Tanb S. J., Liu W.-W., Voon C. H. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method : Solvent Influence // *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 184. P. 469–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>

16. Edwards R. S., Coleman K. S. Graphene synthesis : relationship to applications // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5, № 1. P. 38–51. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr32629a>.

17. Avouris P., Dimitrakopoulos C. Graphene : synthesis and applications // *Materials Today*. 2012. Vol. 15, № 3. P. 86–97. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5)

## REFERENCES

1. Sheng Yang, Martin R. Lohe, Klaus Müllen, Xinliang Feng. New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches : Production and Applications. *Advanced Materials*, 2016, no. 28, pp. 6213–6221. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201505326>

2. Revo S. L., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Kuzishin M. M. Electrode material for supercapacitors based on nanostructured carbon. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2013, vol. 49, pp. 68–72. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375513010122>

3. Parvez K., Wu Z.-S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X., Müllen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no.16, pp. 6083–6091. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja5017156>

4. Gomaa A. M. Ali, Mashitah M. Yusoff, Kwok Feng Chong. Graphene : electrochemical production and its energy storage properties. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2016, vol. 11, no. 16, pp. 9712–9717.

5. Jianyun Cao, Pei He, Mahdi A. Mohammed, Xin Zhao, Robert J. Young, Brian Derby, Ian A. Kinloch, Robert A. W. Dryfe Two-Step Electrochemical Intercalation and Oxidation of Graphite for the Mass Production of Graphene Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, pp. 17446–17456. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08515>

6. Rachiy B. I., Budzulyak I. M., Ivanenko E. A., Revo S. L. Composition “nanoporous carbon – thermally expanded graphite” as an effective electrode material for supercapacitor. *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic material processing], 2015, vol. 51, no. 5, pp. 90–98 (in Russian).

7. Gubin S. P., Rychagov A. Yu., Chuprov P. N., Tkachev S. V., Kornilov D. Yu., Almazova A. S., Krasnova E. S., Voronov V. A. Supercapacitor based on electrochemically reduced graphene oxide. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 57–63 (in Russian).

8. Starshikh V. V., Maksimov E. A. *Superkondensator*. Patent RF, no. 2523425C2, Int. Cl. H01G9/042, H01G 11/36, H01M 6/8.

9. Rychagov A. Yu., Volkovich Yu. M., Vorotyntsev M. A., Kvacheva L. D., Konev D. V.,

Krestinin A. V., Kryazhev Yu. G., Kuznetsov V. L., Kukushkina Yu. A., Mukhin V. M., Sokolov V. V., Chervonobrodov S. P. Promising electrode materials for supercapacitor. *Electrochemical Energetics*, 2012, vol. 12, no. 4, pp. 167–180 (in Russian).

10. Singh R., Tripathi C. C. Synthesis of Colloidal Graphene by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Lithium Sulphate. *Materials Today : Proceedings*, 2018, vol. 5, no. 1, pp. 973–979. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.173>

11. Dreyer D. R., Jia H. P., Bielawski C. W. Graphene oxide : a convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions. *Angewandte Chemie International Edition Engl.*, 2010, vol. 49, no. 38, 6813–6816. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201002160>

12. Li Q., Guo X., Zhang Y., Zhang W., Ge C., Zhao L., Wang X., Zhang H., Chen J., Wang Z., Sun L. Porous graphene paper for supercapacitor applications. *Journal of Materials Science and Technology*, 2017, vol. 33, pp. 793–799. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.018>

13. Johnson D. W., Dobson B. P., Coleman K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 20, no. 5–6, pp. 367–382. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.11.004>

14. Wang J., Salihi E. C., Šiller L. Green reduction of graphene oxide using alanine. *Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 72, no. 3, pp. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseC.2016.11.017>

15. Zaaba N. I., Foo K. L., Hashima U., Tanb S. J., Liu W.-W., Voon C. H. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method : Solvent Influence. *Procedia Engineering*, 2017, vol. 184, pp. 469–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>

16. Edwards R. S., Coleman K. S. Graphene synthesis : relationship to applications. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, no. 1, pp. 38–51. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr32629a>

17. Avouris P., Dimitrakopoulos C. Graphene : synthesis and applications. *Materials Today*, 2012, vol. 15, no. 3, pp. 86–97. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5)

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Яковлева Елена Владимировна** – кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8452) 99-85-57, e-mail: [elenayakovleva1977@list.ru](mailto:elenayakovleva1977@list.ru)

**Яковлев Андрей Васильевич** – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: aw\_71@mail.ru

**Краснов Владимир Васильевич** – кандидат химических наук, доцент, Энгельсский технологический институт (филиал) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8453) 95-35-53, e-mail: vladimir.krasnov.1954@mail.ru

**Целуйкин Виталий Николаевич** – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой, Энгельсский технологический институт (филиал) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8453) 95-35-53, e-mail: tseluikin@mail.ru

**Мостовой Антон Станиславович** – кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией, Энгельсский технологический институт (филиал) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8453) 95-35-53, e-mail: mostovoy19@rambler.ru

**Курамина Наталия Юрьевна** – аспирант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: kuz.net.sovaNaTa@yandex.ru

**Брудник Сергей Витальевич** – магистрант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: sergbrudnik@gmail.com

#### **Библиографическое описание статьи**

Яковлева Е. В., Яковлев А. В., Краснов В. В., Целуйкин В. Н., Мостовой А. С., Курамина Н. Ю., Брудник С. В. Электрохимическое наноструктурирование графита для применения в химических источниках тока // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 1. С. 45–54. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>

#### **For citation**

Yakovleva E. V., Yakovlev A. V., Krasnov V. V., Tseluikin V. N., Mostovoy A. S., Kuramina N. Y., Brudnik S. V. Electrochemical Nanostructuring of Graphite for Application in Chemical Current Sources. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 45–54 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>



## «АКОМ»: АККУМУЛЯТОР ЛУЧШИХ ИДЕЙ



13–14 февраля на площадке тольяттинского технопарка «Жигулевская долина» состоялась вторая Международная научно-техническая конференция «Battery Innovation 2020». Ее организаторами выступили Группа компаний «АКОМ» и научно-технический центр «Аккумулятор инноваций». Сегодня эту конференцию можно смело назвать традиционной ежегодной встречей научно-технической элиты в сфере производства и переработки химических источников тока.

### ЭЛИТА АККУМУЛЯТОРНОЙ ОТРАСЛИ

На конференцию «Battery Innovation 2020» собрались делегации и ведущие специалисты, представляющие ведущие российские и зарубежные компании в сфере производства аккумуляторных батарей и комплектующих к ним. В «Жигулевскую долину» приехали технические эксперты, представители научно-исследовательских институтов, вузов, профессиональных отраслевых объединений, государственных структур.

Как отметил президент Группы компаний «АКОМ», в сравнении с прошлогодней конференцией «Battery Innovation 2019» количество участников выросло втрое. В их числе – представители ведущих предприятий аккумуляторной отрасли из Австрии, Бельгии, Болгарии, Германии, Турции, Республики Беларусь, а также Ассоциации европейских производителей автомобильных и промышленных аккумуляторов EUROBAT и Международной ассоциации «ИНТЕРБАТ».

Пристальное внимание к конференции, организованной Группой компаний «АКОМ», продемонстрировали потребители аккумуляторов. В числе участников – такие крупнейшие автопроизводители, как Volkswagen, КамАЗ, АвтоВАЗ, Альянс Renault-Nissan, представители Куйбышевской железной дороги, крупнейшие дилеры аккумуляторной техники.

Конференцию поддержали и приняли в ней участие представители правительства Самарской области и администрации г.о.Тольятти, депутаты Самарской Губернской Думы и члены Ассоциации «Союз работодателей Самарской области».

### ОБЩИЕ ИНТЕРЕСЫ

Главная цель, которую обозначили организаторы конференции, – это объединение усилий всех представителей аккумуляторной отрасли для ее развития, обмен самым передовым опытом, демонстрация инновационных решений. Именно по этой причине столь широк круг ее участников, и он будет расширяться.

«Стремительное развитие отрасли диктует нам необходимость перенимать прогрессивный опыт и передовые технологии, поэтому мы считаем очень важным привлечение на площадку “Battery Innovation” специалистов из разных стран», – подчеркнул Николай Игнатьев.

«Группа компаний «АКОМ» сегодня единственный российский производитель аккумуляторных батарей, который является членом EUROBAT. Получив приглашение участвовать в конференции, мы с удовольствием согласились в ней участвовать. Мне было бы очень интересно посетить производственную площадку группы «АКОМ» и ознакомиться с технологиями, которые там применяются», – отметил директор по связям с общественностью европейской Ассоциации EUROBAT Герт Мейлиманс.

Президент Международной ассоциации «ИНТЕРБАТ» Владимир Солдатенко отметил, что конференция «Battery Innovation» стала хорошей площадкой, объединяющей усилия по развитию отрасли. В свою очередь Николай Игнатьев подчеркнул, что «ИНТЕРБАТ» – это не просто стратегический партнер конференции, это ее идейный вдохновитель, стимулирующий новые формы отраслевого сотрудничества.

### ОБШИРНАЯ ПРОГРАММА

Программа конференции настолько насыщена, что одному человеку охватить всю тематику просто невозможно. Именно поэтому многие участвующие в ней предприятия и организации направили в Тольятти делегации из специалистов различного профиля.

За два дня гостям были представлены более сорока докладов. Обширная тематика выступлений – от правовых вопросов формирования отраслевой нормативной базы и экономических мер государственной поддержки промышленности до фундаментальных научных исследований в области перспективных материалов и технологий, маркетинга, экологии и подготовки кадров.

Герт Мейлиманс посвятил свое первое выступление формированию новой нормативно-правовой базы Евросоюза в сфере производства аккумуляторов. Во втором докладе он рассказал о ключевых трендах развития мирового аккумуляторного рынка. А представитель австрийской компании Rosendahl Nextrom GmbH Герхард Шайтхауэр поделился технологическими решениями в области сборки аккумуляторов типа AGM. Нам очень интересен опыт европейских коллег, и доклады зарубежных участников слушали с большим вниманием.

«Мировой рынок химических источников тока развивается очень динамично – практически каждый день мы узнаем о появлении новых технологических решений в области накопления и хранения энергии», – отметил Николай Игнатъев.

Было чем поделиться и у представителей российских компаний, исследовательских центров и вузов. Разработка гибридного источника питания для транспортных средств, гибридные локомотивы, углеродные нанотрубки в технологии производства свинцово-кислотных аккумуляторов, способы получения гелевых электролитов, герметичные свинцово-кислотные аккумуляторы нового поколения – это лишь малая часть того, о чем говорили наши специалисты. Тон задавали организаторы: эксперты Группы компаний «АКОМ» и научно-технического центра «Аккумулятор инноваций» представили по четыре доклада по всему спектру обсуждаемых тем.

Отдельная тематическая сессия была посвящена подготовке кадров для аккумуляторной отрасли. Какой быть системе образования в регионе, как выстроить профессиональный экзамен для студентов, какова роль наставничества, как решаются кадровые вопросы в Группе «АКОМ» – вот основные вопросы, поднятые участниками дискуссии.

## НАУКА РАЗДВИГАЕТ ГОРИЗОНТЫ

Важным элементом программы конференции «Battery Innovation» стал научно-технический конкурс «Разработчик прорывных технологий химических источников тока». Организаторы конференции провели его впервые, и теперь он станет традиционным. «Мы рассчитываем, что этот ежегодный конкурс станет дополнительным стимулом к исследовательской работе в среде молодых ученых», – подчеркнул Николай Игнатъев.

Первое место в номинации «Инновационные материалы в химических источниках тока» завоевала работа аспирантки Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского» **Ании Избасаровой**, в номинации «Технологические и конструкторские разработки: от науки к производству» лучшим назван инженер-технолог НТЦ «Аккумулятор инноваций» **Александр Архипов**. Обладатели трех призовых мест были награждены дипломами и денежными премиями.

**Николай ИГНАТЬЕВ,**  
президент группы компаний «АКОМ»:

– Важнейшая из задач проведения нашей ежегодной конференции «Battery Innovation» – это консолидация усилий представителей рынка химических источников тока, заинтересованных в развитии отрасли. Точки интереса участников конференции сфокусированы вокруг решения задач в области фундаментальных исследований и инноваций, кадрового, технологического и сырьевого обеспечения, а также расширения рынков сбыта.

Губернская газета «Волжская коммуна» (Самара), 2020

Поздравляем аспирантов Саратовского университета (СГУ), победивших в научно-техническом конкурсе «**Разработчик прорывных технологий химических источников тока**».

Первое место (диплом I степени и премия 30000 руб.) в номинации «Инновационные материалы в химических источниках тока» завоевала работа аспирантки кафедры физической химии СГУ Ании Избасаровой на тему «Разработка сепараторов на основе полимерных материалов и абсорбтивно-стеклянной матрицы для герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов» (научный руководитель –

## ХРОНИКА

---

---

профессор М. М. Бурашникова). Третье место (диплом III степени и премия 10000 руб.) в этой же номинации завоевала работа аспиранта кафедры физической химии СГУ Станислава Гриценко на тему «Углеродные материалы для современных свинцово-кислотных аккумуляторов» (научный руководитель – профессор М. М. Бурашникова).

В номинации «Технологические и конструкторские разработки: от науки к производству» второе место (диплом II степени и премия 20000 руб.) завоевала работа аспирантки кафедры физической химии СГУ Марии Мещеряковой на тему «Конверсия сточных вод, содержащих органические вещества, в электрическую энергию с помощью микробных топливных элементов» (научный руководитель – профессор И. А. Казаринов).

*Редакционная коллегия журнала  
«Электрохимическая энергетика»*

Редактор *Т. А. Трубникова*  
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*  
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*  
Технический редактор *Т. А. Трубникова*  
Корректор *И. А. Кочкаева*

---

Учредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»  
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский университет “МЭИ”»  
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Некоммерческая организация Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»  
129626, г. Москва, Мытищинская 3-я ул., д. 16

---

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г.

---

Подписано в печать 25.03.2020. Подписано в свет 31.03.2020. Формат 60×84/8.  
Усл. печ. л. 6.77 (7.25). Тираж 500. Заказ 31-Т. Цена свободная.

---

Издательство Саратовского университета.  
410012, Саратов, Астраханская, 83.  
Типография Саратовского университета.  
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А.

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 000 1