

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

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

$\text{Cd} | \text{KOH} | \text{NiOOH}$

$\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{MnO}_2$

$\text{Li} | \text{LiClO}_4 | \text{MnO}_2$

$\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2$

$\text{H}_2 | \text{KOH} | \text{O}_2$

ЭХЭ

**2021**

**ТОМ 21 № 1**

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

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 21      № 1      2021**

Основан в 2001 г.  
Выходит 4 раза в год

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

**Electrochemical Energetics**  
**Volume 21      No. 1      2021**

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. Вольфкович* (Россия)

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

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

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 хим. наук *А. В. Иванищев* (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)

Dr., Associate Professor *Ambesh Dixit* (India)

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

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

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

Dr. Sci. (Chem.) *Aleksandr V. Ivanishchev* (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

ISSN 1608-4039

© Саратовский университет, 2021  
© Национальный исследовательский  
университет «МЭИ», 2021  
© Национальная ассоциация производителей  
источников тока «РУСБАТ», 2021

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

2021

Том 21 № 1

Научный журнал

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

<i>Истомина А. С., Бушкова О. В.</i> Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов. Часть 3. Проводящие полимеры	3	<i>Попова С. С., Хуссейн Али Хуссейн, Ольшанская Л. Н., Арзамасцев С. В.</i> Элементный состав поверхностных слоев, формирующихся на титане, при катодной обработке в хитозансодержащих водно-диметилсульфоксидных растворах фосфат-молибдатного электролита	32
<i>Прохоров И. Ю.</i> Дифференциальная электрохимическая импедансная спектроскопия полимерных протонных электролитов	21	Содержание журнала за 2020 г., том 20	49
		Авторский указатель тома 20, 2020 г.	53

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

*Istomina A. S., Bushkova O. V.*  
Polymer binders for the electrodes  
of lithium batteries.  
Part 3. Conductive polymers

**3**

*Prokhorov I. Yu.*  
Differential electrochemical impedance  
spectroscopy of the polymer proton  
electrolytes

**21**

*Popova S. S., Hussein Ali Hussein,  
Olshanskaya L. N., Arzamastsev S. V.*  
Elemental composition of the surface layers  
formed on titanium at the cathodic treatment  
in chitosan-containing aqueous-dimethyl  
sulfoxide solutions of phosphate-molybdate  
electrolyte

**32**

Table of contents. 2020, vol. 20

**51**

Authors of the volume 20, 2020

**54**

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

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 3–20

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 3–20

Обзорная статья

УДК 544.6.076.32

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-3-20>

## ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ЧАСТЬ 3. ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

А. С. Истомина<sup>1</sup>, О. В. Бушкова<sup>1,2✉</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твёрдого тела УрО РАН*

*620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91*

<sup>2</sup>*Центр компетенции НТИ при Институте проблем химической физики РАН*

*142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, просп. акад. Семёнова, д. 1*

**Истомина Айгуль Салаватовна**, кандидат химических наук, научный сотрудник, [istominaaigul@gmail.com](mailto:istominaaigul@gmail.com),  
<https://orcid.org/0000-0002-7631-1038>

**Бушкова Ольга Викторовна**, доктор химических наук, заведующий лабораторией, [ovbushkova@rambler.ru](mailto:ovbushkova@rambler.ru),  
<https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>

**Аннотация.** В третьей части обзора обсуждается использование полимерных связующих с электронной проводимостью для изготовления композиционных электродов литиевых электрохимических систем. Рассмотрены полимерные полупроводники («синтетические металлы»), их производные с дополнительно введёнными функциональными группами, сополимеры и смеси полимеров на их основе, а также карбоцепные полимеры и сополимеры с полиароматическими фрагментами. Использование таких материалов значительно улучшает электрическую связность композиционной электродной массы и даёт возможность совсем исключить или свести к минимуму содержание электрохимически инертных электропроводных добавок (сажи, графитовой пудры); это положительно сказывается на удельной ёмкости и стабильности циклирования электродов. Улучшение условий электронного переноса особенно важно для эффективного использования активных материалов с крайне низкой собственной проводимостью, таких, как Si, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, LiFePO<sub>4</sub> и т. п.

В заключительной части обзора суммированы общие принципы целенаправленного выбора полимерного связующего.

**Ключевые слова:** полимерные связующие, электропроводящие полимеры, композиционные электроды, литий-ионные аккумуляторы

**Для цитирования:** Истомина А. С., Бушкова О. В. Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов. Часть 3. Проводящие полимеры // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 3–20. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-3-20>

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

Review

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-3-20>

## Polymer binders for the electrodes of lithium batteries. Part 3. Conductive polymers

A. S. Istomina<sup>1</sup>, O. V. Bushkova<sup>1,2✉</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

*91 Pervomaiskaya St., Ekaterinburg 620990, Russia*

<sup>2</sup>*NTI Competence Center of the Institute of Problems of Chemical Physics of RAS*

*1 Academician Semenov av., Chernogolovka, Moscow region 142432, Russia*

**Aigul S. Istomina**, istominaaigul@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7631-1038>

**Olga V. Bushkova**, ovbushkova@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>

**Abstract.** The third part of the review is devoted to polymer binders with electronic conductivity used to make composite electrodes for lithium electrochemical systems. Polymer semiconductors (“synthetic metals”), related polymers with additionally introduced functional groups, related copolymers and mixtures of polymers, as well as carbon chain polymers and copolymers with incorporated polyaromatic fragments are considered. Such materials significantly improve electrical connectivity of the composite electrode and make it possible to eliminate or minimise the content of electrochemically inert conductive additives (carbon black, graphite powder), which positively influences on the specific capacity and cycling stability of the electrodes. Improving conditions of electronic transfer is especially important for the efficient use of active materials with extremely low intrinsic conductivity, such as Si,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , etc. The final part of the review summarizes general principles of the targeted selection of a polymer binder.

**Keywords:** polymer binders, conductive polymers, composite electrodes, lithiumion batteries

**For citation:** Istomina A. S., Bushkova O. V. Polymer binders for the electrodes of lithium batteries. Part 3. Conductive polymers. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 3–20 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-3-20>

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

*Окончание (начало см.: 2020. Т. 20, № 3. С. 115–131; 2020. Т. 20, № 4. С. 175–205).*

## 5. ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ С ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Как было показано в предыдущих разделах, макромолекулы полимера могут вносить вклад в литий-ионную проводимость и благодаря этому заметно снижать поляризацию электрода. Однако можно использовать в качестве связующих и полимеры с электронной проводимостью, что открывает новые перспективы в создании электродных композиций. Полимер, одновременно выполняющий функции связующего и электронного проводника, даёт возможность исключить или свести к минимуму содержание электрохимически инертной проводящей добавки (сажи). Это позволяет заметно повысить удельную ёмкость электродов, даже используя те же самые активные вещества [1, 2].

Электронной проводимостью от  $10^{-10}$  до  $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  обладают полимерные полупроводники («синтетические металлы») – соединения с сопряжёнными двойными связями различного строения (полиены, полиароматические соединения, продукты частичной термической деструкции карбоцепных полимеров-диэлектриков) [1, 3, 4–6]. В отличие от проводимо-

сти гетерогенных композиций с электропроводящими добавками (сажа, металлические порошки, волокна и т. д.), электронная проводимость полисопряжённых полимеров называется «собственной», поскольку обусловлена наличием в молекулярной структуре подвижных носителей заряда. Проводимость полисопряжённых полимеров резко возрастает в результате допирования; при этом получают материалы с металлической или полупроводниковой проводимостью от 1 до  $10^5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Допирование осуществляют путём химического либо электрохимического окисления (*p*-допирование) или восстановления (*n*-допирование); вследствие этих процессов полимерные цепи приобретают соответственно положительные или отрицательные заряды. Электронейтральность полимера в целом сохраняется за счёт внедрения в полимерную матрицу допантов – ионов противоположного знака. Допирование является обратимым и регулируемым процессом, позволяющим менять электропроводность полимеров в широком диапазоне [7].

Помимо высокой подвижности электронов вдоль цепи сопряжения, для достижения значительной электронной проводимости требуется также, чтобы носители могли переходить с одной макромолекулы на другую. Поэтому электрическая проводимость полисопряжённых полимеров может быть

повышена под влиянием факторов, приводящих к увеличению межмолекулярного взаимодействия и облегчающих тем самым межмолекулярные переходы носителей (давление, кристаллизация, ориентация) [3–5].

Полимер будет эффективным связующим только в том случае, если сочетает высокую электронную проводимость с гибкостью, прочностью, эластичностью и ограниченным набуханием в электролите; кроме того, он должен обеспечивать ещё и сильное адгезионное взаимодействие с активным материалом. С этой целью широко используют модификацию известных проводящих полимеров: в макромолекулы с сопряженными двойными связями часто вводят функциональные группы, содержащие гетероатомы O или N; распространённым приёмом является также использование карбоцепных полимеров с полиароматическими фрагментами в боковых цепочках [1, 2]. Примеры электропроводящих полимеров, апробированных в качестве связующих электродной массы в литиевых электрохимических системах, приведены далее.

Широко распространённым представителем проводящих полисопряжённых полимеров является полианилин (поли(N-фенилп-фенилендиаминимин)) (PANI), находящий всё более широкое применение в электрохимических устройствах и технологиях. Его достоинствами являются простота синтеза, низкая стоимость и высокая устойчивость к условиям внешней среды [8]. Макромолекула полианилина содержит мономерные звенья, состоящие из восстановленных ( $y$ ) и окисленных ( $1 - y$ ) блоков (см. рис. 1). Окислительно-восстановительное состояние PANI определяется значением  $y$ , которое может непрерывно варьироваться от нуля до единицы. При  $y = 0.5$  полианилин находится в форме эмеральдина, значение  $y = 0$  соответствует полностью окисленной форме – пернигранилину, а  $y = 1$  – полностью восстановленной форме – лейкоэмеральдину. Пернигранилин и эмеральдин могут существовать как в форме соли, так и форме основания (рис. 1). Таким образом,

под названием «полианилин» объединяется целое семейство соединений с одинаковым строением (с точностью до длины цепи) и различным окислительным состоянием [9]. Формы PANI различаются по цвету, стабильности и электропроводности. Наибольший интерес представляет соль эмеральдина, обладающая значительной проводимостью. Она образуется при обработке эмеральдинового основания органическими и неорганическими кислотами (допирование). Протоны кислоты в первую очередь взаимодействуют с иминными атомами азота, что приводит к образованию поликатиона. Делокализация катион-радикалов внутри молекулы обеспечивает электронную проводимость PANI. Электронная проводимость эмеральдина зависит от степени его протонирования, а также от среды [8, 9]. Например, в бензонитриле она достигает величины  $120 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [9]. Электронная проводимость структурированного PANI может достигать  $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  благодаря делокализации катион-радикалов не только по внутримолекулярному, но и по межмолекулярному механизму [8].

PANI был успешно применён как связующее в положительных электродах на основе  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  [10, 11]; для получения электродной суспензии использовали растворитель NMP. Как отмечают авторы [10], PANI продемонстрировал хорошие связующие свойства по отношению к электродной композиции и хорошую адгезию к алюминиевой фольге; он обеспечил заметное повышение удельной ёмкости по сравнению с PVdF. По-видимому, проводящее полимерное связующее значительно улучшает электрохимическую связность композиционного электрода за счёт оптимизации пространственного расположения электронных контактов, прикреплённых к частицам активного материала, не затрудняя при этом обмен ионами  $\text{Li}^+$  между активным материалом и раствором электролита (в соответствии с моделью, описанной в работе [12]); это положительно сказывается на кинетике электродных процессов.

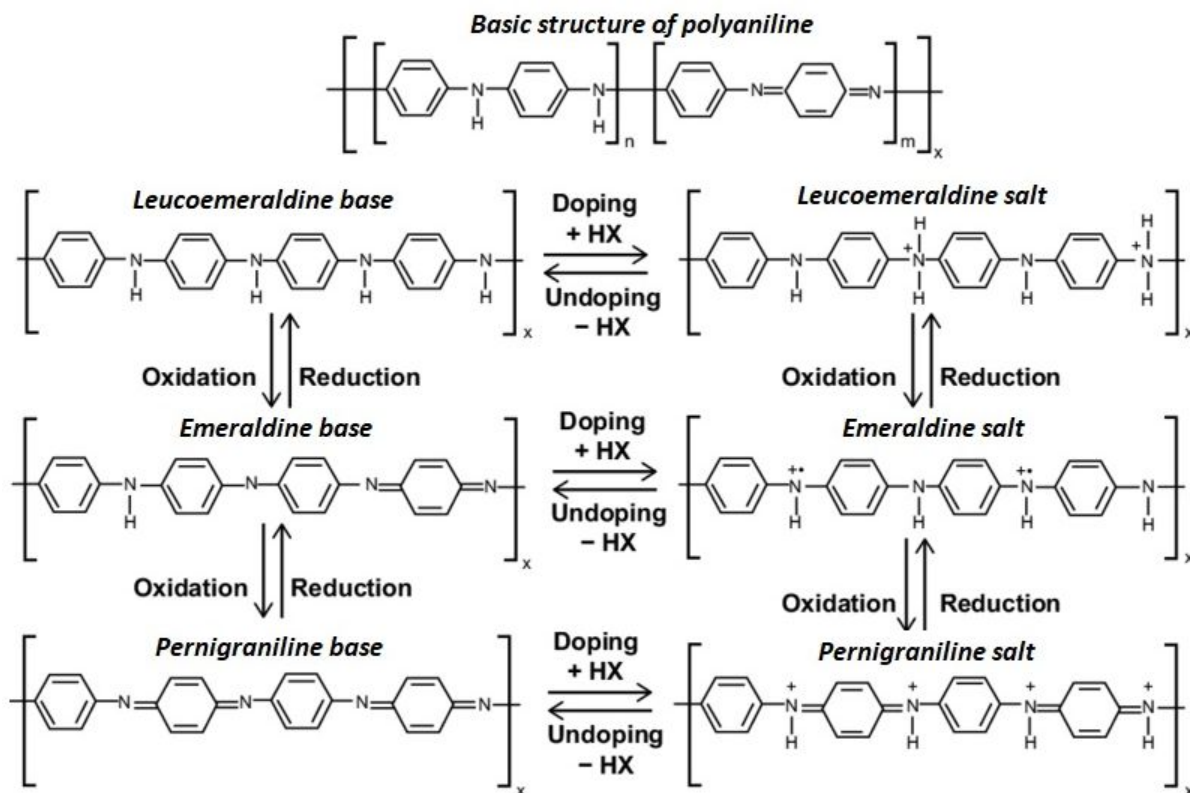


Рис. 1. Структурная формула полианилина (здесь  $0 \leq y \leq 1$ ), формы полианилина и их взаимные превращения [8]

Fig. 1. The chemical structure of polyaniline (here  $0 \leq y \leq 1$ ), the forms of polyaniline and their interconversions [8]

Существенными недостатками PANI, значительно затрудняющими его практическое применение в литий-ионных технологиях, является сложность получения растворов в органических и неорганических растворителях, а также хрупкость. В этой связи авторы [13–15] использовали для приготовления электродов на основе  $\text{LiFePO}_4$  производное PANI – поли-о-метоксианилин (POMA) (рис. 2) – в качестве добавки к основному связующему – PVdF. POMA продемонстрировал в целом сходное с PANI окислительно-восстановительное поведение, сопоставимую электронную проводимость и устойчивость к внешней среде [14]. При этом POMA значительно лучше растворяется в органических растворителях (в частности, в NMP), чем PANI, благодаря присутствию в макромолекуле групп  $-\text{OCH}_3$ , и его легче перерабаты-

вать [15]. Использование POMA привело к увеличению ёмкости электродов на 14% по сравнению с PVdF. Однако электрохимические измерения в стандартном электролите 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната и этилметилкарбоната (EC/EMC) (1 : 1) показали для POMA протекание окислительно-восстановительной реакции в диапазоне потенциалов от 2 до 4 В, вызывающей обратимое снижение электропроводности [13].

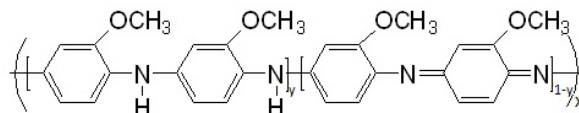


Рис. 2. Структурная формула поли-о-метоксианилина (POMA) [14]

Fig. 2. The chemical structure of poly-o-methoxyaniline (POMA) [14]

Особый интерес представляет использование полимерных связующих с электрон-



ной проводимостью для кремниевых электродов. Интересные результаты представлены в недавней работе [16], где авторы получили из водного раствора пространственную структуру многофункционального связующего, состоящую из двух взаимопроницающих сеток, образованных допированным PANI и полиакриловой кислотой. Сетка электронпроводящего PANI была сформирована путём полимеризации анилина в ходе изготовления электродов; добавка фитиновой кислоты (РА) обеспечила допирование PANI и одновременно желирование электродной суспензии. В таком связующем допированный PANI действует как непрерывная электропроводящая сетчатая структура, а РАА с высокой плотностью карбоксильных групп повышает стабильность кремниевых электродов, обеспечивая сильное связывание токового коллектора с наночастицами кремния. Электропроводность композиционного связующего PANI/РАА/РА составила  $0.15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . В результате удалось повысить загрузку кремния до  $1.0 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-1}$  и при этом получить потерю удельной ёмкости всего 16.4% после 100 циклов. Срок службы таких кремниевых электродов превысил 1000 циклов при плотности тока  $4.2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  [16].

Эффективными связующими для кремниевого электрода оказались и водорастворимые графт-сополимеры хитозана с полианилином (CS-g-PANI) (рис. 3), успешно синтезированные в работе [17] при варьировании частоты расположения привитых цепей PANI в основной цепи хитозана. Наилучшую стабильность при циклировании показал электрод с сополимером состава хитозан : анилин = 1 : 1 (по массе) благодаря сбалансированности по проводимости и электропроводности; его удельная ёмкость после 200 циклов в режиме 1С составила  $1091 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при кулоновской эффективности 99.4%. Авторы [17] полагают, что простота синтеза CS-g-PANI (прививка проводящих цепей PANI к экологически безопасному хитозану путём радикальной полимеризации анилина) и дешевизна таких

сополимеров, проявивших себя как отличное многофункциональное связующее, будет способствовать коммерциализации литий-ионных аккумуляторов с кремниевым анодом.

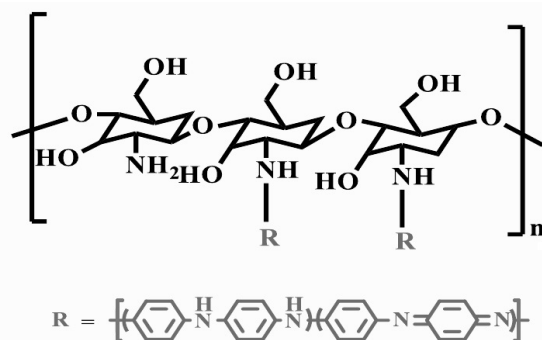


Рис. 3. Структурная формула сополимера хитозана с полианилином (CS-g-PANI) [17]

Fig. 3. The chemical structure of the chitosan copolymer with polyanilin (CS-g-PANI) [17]

К числу типичных представителей класса полимерных проводников относится полипиррол (PPy) (рис. 4). Этот полимер обладает высокой проводимостью в сочетании с эластичностью, гибкостью и химической

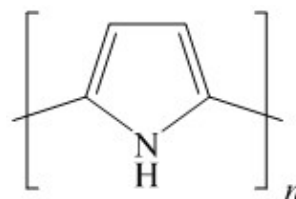


Рис. 4. Структурная формула полипиррола

Fig. 4. The chemical structure of polypyrrole

стабильностью. Он обратимо интеркалирует  $\text{Li}^+$  в интервале потенциалов 2.0–4.5 с теоретической ёмкостью  $72 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Поэтому PPy может не только служить проводящим агентом, но и проявлять катодную активность. [18, 19]. Полипиррол был использован как проводящий поверхностный слой (искусственный CEI) на гранулах  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  [19], безуглеродном  $\text{LiFePO}_4$  (к PPy добавляли полиэтиленгликоль) [18, 20] и  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  [21]; все авторы использовали полимеризацию *in situ*. Во всех случаях отмечался положительный эффект; для  $\text{LiFePO}_4$  слой полипиррола

с успехом заменил традиционно используемую сажу, существенно улучшив циклируемость и ёмкостные характеристики. Электронной проводимостью обладают и нанонити из PPy, что позволяет использовать их как твердофазный компонент композиционного электрода в сочетании, например, с наночастицами SnO<sub>2</sub> [22] или с твёрдым раствором Li<sub>1.26</sub>Fe<sub>0.22</sub>Mn<sub>0.52</sub>O<sub>2</sub> [23].

Сополимер полипиррола и поли(стирол-4-сульфоната) (PSS-PPy) (рис. 5) был использован авторами [24] как связующее для серного электрода. Как известно, сера, обладающая очень высокой удельной ёмкостью, не проводит электроны. Поэтому необходимым условием для стимулирования электрохимических процессов превращения серы

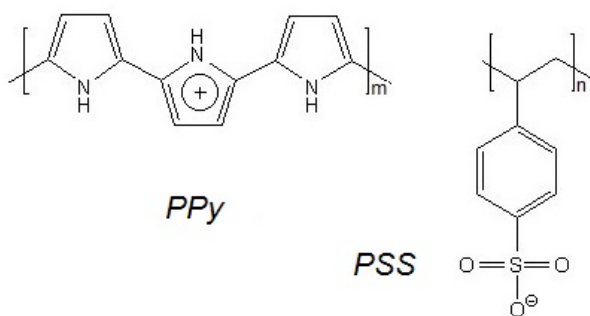


Рис. 5. Структурные формулы блоков полипиррола (PPy) и поли(стирол-4-сульфоната) (PSS) [25]

Fig. 5. The chemical structures of the polypyrrole (PPy) and poly(styrene-4-sulfonate) (PSS) blocks [25]

в сульфид лития и обратно является присутствие в электродной массе проводящей добавки, обеспечивающей электронный транспорт. В то время как блоки PPy улучшают электронную проводимость серного электрода и одновременно абсорбируют молекулы полисульфидов за счёт образования водородных связей между полисульфид-анионом и атомом водорода NH-группы [25, 26], удерживая их в электродной массе, блоки PSS действуют как допант для PPy и способствуют быстрому переносу ионов лития [24, 27]. Кроме того, PPy поглощает электролит в меньшей степени, чем традиционные полимерные связующие, что обеспечивает минимальное набухание и механическую сохранность серного электрода [26, 27]. Ис-

пользование такого многофункционального связующего позволило увеличить загрузку серы до 6.0 мг·см<sup>-2</sup>. В результате ячейка Li-S продемонстрировала высокую начальную разрядную ёмкость 1108 мА·ч·г<sup>-1</sup> и сохранила 64% ёмкости после 200 циклов разряда/заряда в режиме C/10 [24].

Политиофен (поли(3,4-этилендиокситиофен)) (PEDOT) (рис. 6, вверху) – типичный представитель гетероциклических проводящих полимеров, привлекающий значительное внимание как полимерное связующее благодаря высокой химической и термической стабильности, лёгкости переработки с использованием водных растворов и высокой проводимости. Он химически и электрохимически стабилен; проводимость PEDOT зависит от типа противоиона и обычно составляет ≤ 10 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> [9, 28, 29].

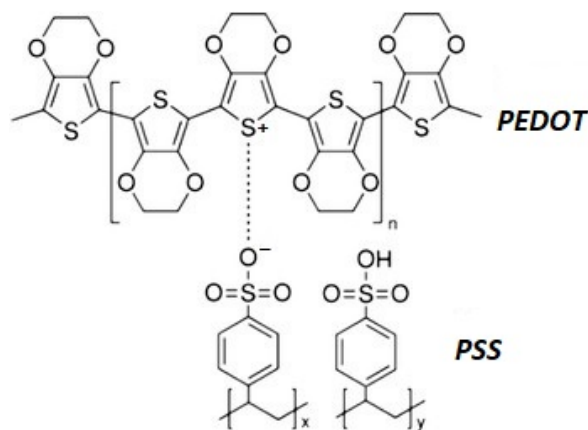


Рис. 6. Структурная формула поли(3,4-этилендиокситиофена), допированного поли(стирол-4-сульфонатом) (PEDOT : PSS) [44]

Fig. 6. The chemical structures of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene-4-sulfonate) (PEDOT : PSS) [44]

Политиофен, допированный *n*-толуолсульфонатом (PEDOT : p-TOS), был использован в работе [13] в качестве добавки к связующему Na-CMC для электродов на основе LiFePO<sub>4</sub>. Электрохимические измерения в стандартном электролите 1 M LiPF<sub>6</sub> в смеси EC/EMC (1 : 1) показали, что, в отличие от POMa, PEDOT : p-TOS электрохимически неактивен и остаётся в своем проводящем состоянии в диапазоне потенциа-

лов 2–4 В. Первоначальная ёмкость электрода с добавкой электропроводящего полимера PEDOT : *p*-TOS составила 145 мА·ч·г<sup>-1</sup> при циклировании током *C*/2. По своей эффективности PEDOT : *p*-TOS превзошёл РОМА благодаря более высокой проводимости во всём рабочем интервале потенциалов и позволил сохранить 83% ёмкости при циклировании в режиме 5 *C*, тогда как РОМА – менее 50% [13].

При использовании PEDOT в качестве проводящего связующего наиболее популярным является допирование полистиролсульфоновой кислотой (PSS) (см. рис. 6). Комплекс PEDOT : PSS представляет собой систему с проводимостью *p*-типа, величина которой зависит от соотношения полимер/допант [30]. Обычно отношение PEDOT : PSS берут равным 1 : 1.

Активные исследования PEDOT : PSS в качестве связующего ведутся в России в Санкт-Петербургском государственном университете; им посвящён цикл работ [31–37], выполненный для электродов на основе LiFePO<sub>4</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, предназначенных для быстрозаряжаемых силовых аккумуляторов. В работе [31] исследовали влияние PEDOT : PSS на электрохимическое поведение электрода на основе коммерчески доступного литий-железофосфата с углеродным покрытием (C-LiFePO<sub>4</sub>). Было установлено, что использование проводящего связующего вместо PVdF позволяет вдвое снизить массовое содержание полимера и сажи в композиционном электроде и в результате получить значительный выигрыш в удельной ёмкости. Так, ёмкость электрода C-LiFePO<sub>4</sub>/C (сажа)/PEDOT : PSS (92/4/4 (масс.%)) на 20% выше, чем у электрода традиционного состава C-LiFePO<sub>4</sub>/C/PVdF (84/8/8 (масс.%)) и при токе *C*/5 составляет 165 и 130 мА·ч·г<sup>-1</sup> соответственно. Потеря ёмкости после 150 циклов в режиме 1*C* для электрода с PEDOT : PSS не превышала 1%, тогда как для электрода с PVdF она составила 2%. Формирование тонкого проводящего полимерного слоя на гранулах LiFePO<sub>4</sub> и объединение их в

единую электрически связанную матрицу положительно сказывается на циклируемости электродов [31]. На следующем этапе была изучена возможность полного исключения электрохимически неактивной сажи из состава электродной композиции на основе LiFePO<sub>4</sub> при использовании связующего PEDOT : PSS [32]. Было показано, что введение всего 0.5 масс.% PEDOT : PSS вместо обычных 15–20%, в сумме приходящихся на сажу и полимерное связующее в таких электродах, позволяет увеличить удельную ёмкость электрода до 147 мА·ч·г<sup>-1</sup> при токе *C*/5 без потери циклируемости и мощности. (Стоит отметить, что полученные результаты превзошли достигнутые в работе [38] для аналогичной системы с коммерческим C-LiFePO<sub>4</sub>, где наибольшая достигнутая разрядная ёмкость в режиме *C*/5 не превышала 120 мА·ч·г<sup>-1</sup> и отвечала содержанию PEDOT : PSS 8% (масс.%)). Далее в работе [33] для коммерчески доступного C-LiFePO<sub>4</sub> использовали комбинированное многофункциональное полимерное связующее PEDOT : PSS/Na-СМС без добавления сажи. Такой электрод показал разрядную ёмкость 148 мА·ч·г<sup>-1</sup> в режиме *C*/5 и 126 мА·ч в режиме 5*C*, что можно считать превосходным результатом; кроме того, он продемонстрировал стабильное циклирование при токе 1*C* (потеря ёмкости после 100 циклов составила менее 1%). Комбинированное связующее PEDOT : PSS/Na-СМС было впервые протестировано в электроде на основе LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) [34]. Оптимальный состав электродной массы авторы определили как 86 масс.% LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 10 масс.% сажи и 4 масс.% PEDOT : PSS/Na-СМС. Удельная разрядная ёмкость такого электрода составила 126 мА·ч·г<sup>-1</sup> при нормированном токе разряда *C*/5 и 75 мА·ч/г при 10*C*; при циклировании в режиме 1*C* потеря ёмкости после 200 циклов была менее 5% [34]. Помимо положительных электродов, была исследована возможность применения комбинированного проводящего связующего PEDOT : PSS/Na-СМС и для отрицательного электрода на основе Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

[35–37]. Было показано, что замена стандартного PVDF на проводящее полимерное связующее позволяет увеличить долю активного компонента  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в составе электродного материала на 10% и увеличить практическую удельную ёмкость материала до 14% [37]. Удельные ёмкости электродов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{PEDOT} : \text{PSS}/\text{Na-CMC}$  (90 : 6 : 2 : 2, масс.%) и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{PVdF}$  (80 : 10 : 10, масс.%) в режиме C/5 составили 158 и 137  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  соответственно. Потеря ёмкости после 100 циклов при токе разряда 1C составила 2% для электрода с PEDOT : PSS/Na-CMC и 7% для электрода с PVdF; после 1000 циклов электрод  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{C} / \text{PEDOT} : \text{PSS}/\text{Na-CMC}$  потерял всего около 16% от первоначальной ёмкости [35, 36].

Электрохимическая устойчивость PEDOT : PSS позволяет использовать его как связующее положительных электродов класса 4В на основе  $\text{LiCoO}_2$  [39]. Авторы этой работы придерживались концепции исключения сажи из состава электродной массы и использовали PEDOT : PSS с мольным отношением 1 : 3.3 (по мономерным звеньям) как электронпроводящую добавку и одновременно связующее. Незначительного количества этого материала (0.4 масс.%) оказалось достаточно для существенного повышения разрядной ёмкости и плотности энергии электрода по сравнению с электродом  $\text{LiCoO}_2/\text{PVdF}/\text{сажа}$  стандартного состава (95 : 3 : 2 (масс.%) [39].

Полимеры с электронной проводимостью активно исследуются в целях применения в ЛИА с кремний-содержащим отрицательным электродом. Проблемы высокоёмкого кремния, в решении которых мог бы помочь правильный подбор полимерного связующего, как уже упоминалось выше, заключаются в низкой электронной проводимости Si в нелитированном состоянии, кратном увеличении объема частиц Si при внедрении лития (до 300%) с последующим разрушением при экстракции  $\text{Li}^+$  и, как следствие, в потере электронного контакта между частицами и разрушении SEI [40–

42]. Для стабильного циклирования кремнийсодержащего электрода необходимы высокое содержание полимерного связующего и проводящей добавки в электродной массе, однако это отрицательно сказывается на ёмкости аккумулятора. Как показано далее, благодаря использованию полимеров с электронной проводимостью удаётся свести к минимуму долю электрохимически неактивного материала в электроде и увеличить содержание активного.

Несмотря на то, что PEDOT : PSS не является эластомерным и не содержит функциональных групп, способных взаимодействовать с поверхностью кремния, он проявляет хорошие связующие свойства и эффективно действует как электронпроводящая добавка; это позволяет исключить сажу из состава электрода [43]. В частности, электрод на основе наночастиц кремния, содержащий 20 масс.% PEDOT : PSS после обработки муравьиной кислотой показал начальную ёмкость 2858  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  и обратимую ёмкость 1950  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  после 100 циклов. Электрод хорошо циклировался даже в том случае, когда содержание PEDOT : PSS снизили до 5 масс.% [43]. Водный раствор смешанного многофункционального связующего PEDOT : PSS/Na-CMC авторы [44] использовали для приготовления электродов на основе наночастиц кремния с добавлением сажи, варьируя соотношение электронпроводящих компонентов – сажи и PEDOT : PSS. Наилучшие характеристики показал электрод состава Si/Na-CMC/PEDOT : PSS/сажа = 7 : 1 : 1 : 1, сохранивший удельную разрядную ёмкость 1834  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  и кулоновскую эффективность 98.5% после 100 циклов при плотности тока 0.2  $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$ ; потеря ёмкости составляла при этом 0.4% за цикл. Даже при высокой плотности тока 10  $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$  усреднённая разрядная ёмкость составила 871  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при кулоновской эффективности > 99.7%.

Авторы работы [45] решили объединить для электрода на основе наночастиц Si преимущества двух типов полимерных связующих путем введения в электропро-

водящий полимер функциональных карбоксильных групп. Для сравнения использовали немодифицированный PEDOT : PSS и Na-СМС. Были исследованы три водорастворимых производных политиофена в форме литиевых солей, в которых карбоксилатные группы находятся в боковых заместителях и закреплены одиночными алкеновыми группами разной длины – поли [3-(ацетат лития) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiA), поли [3-(литий-4-бутаноат) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiB), поли[3-(литий-6-гексаноат) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiH) (рис. 7). Основная цепь макромолекулы из звеньев политиофена отвечает за электронную проводимость, а карбоксилатные группы обеспечивают сильное взаимодействие с поверхностью частиц кремния как при увеличении их объёма в ходе внедрения лития, так и при уменьшении объёма в ходе его экстракции. Кроме того, они отвечают за адгезию к другим электродным компонентам и к токовому коллектору; наличие ионов лития облегчает протекание электродной реакции. Помимо Si, в работе [45] были исследованы анодные полуэлементы с графитовым электродом. Было установлено, что наиболее высокую обратимую ёмкость обеспечивает полимер с самой короткой боковой цепочкой – PT-3-LiA, и этот эффект наблюдался как для графита, так и для кремния. В последнем случае начальная ёмкость электродов, состоящих из смеси Si/сажа/

связующее, взятых в соотношении 1 : 1 : 1 (по массе), достигала  $3000 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ; после 100 циклов в режиме C/12 она составляла  $1700 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при кулоновской эффективности, близкой к 100%. Достигнутая начальная ёмкость оказалась на  $500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  (т. е. на 22%) выше, чем величины, полученные для обоих реперных электродов со связующими PEDOT : PSS (обладающим только электронной проводимостью без  $\text{Li}^+$ -ионной) и Na-СМС (способным внести вклад только в ионную проводимость). Аналогичные результаты были получены и для графитового электрода состава графит/сажа/связующее (85 : 5 : 10, масс.%), который при использовании связующего PT-3-LiA показал идеально стабильное циклирование в тех же условиях с характеристиками, превосходящими достигнутые для других связующих – PEDOT : PSS и PVdF [45].

В качестве электропроводящих связующих для кремнийсодержащих электродов довольно широко исследуются карбоцепные полимеры и сополимеры с полиароматическими фрагментами (чаще всего пиреном) в боковых цепочках. Так, авторы [46] показали, что при использовании синтезированного ими поли(1-пиренметилметакрилата) (рис. 8), растворимого в NMP, нет необходимости в добавке проводящих частиц сажи в состав кремний-углеродного электрода. Значения удельной ёмкости

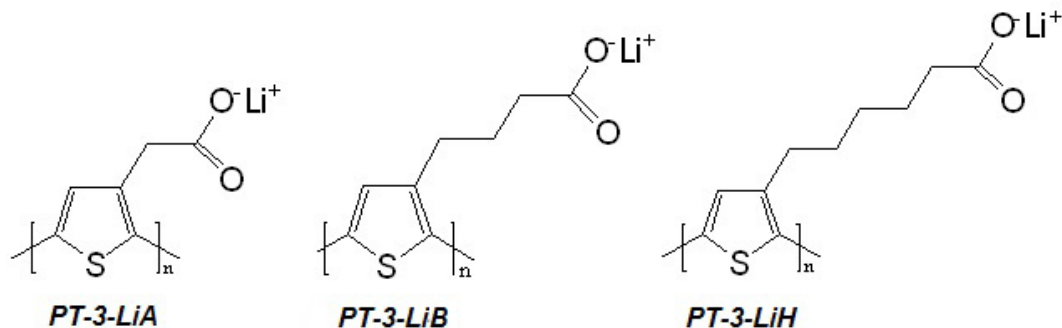


Рис. 7. Структурные формулы связующих поли[3-(ацетат лития) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiA), поли[3-(литий-4-бутаноат) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiB) и поли[3-(литий-6-гексаноат) тиофен-2,5-диил] (PT-3-LiH) [46]

Fig. 7. The chemical structures of poly[3-(lithium acetate) thiophen-2,5-diyl] (PT-3-LiA), poly[3-(lithium-4-butanoate) thiophen-2,5-diyl] (PT-3-LiB), poly[3-(lithium-6-hexanoate) thiophen-2,5-diyl] (PT-3-LiH) [46]

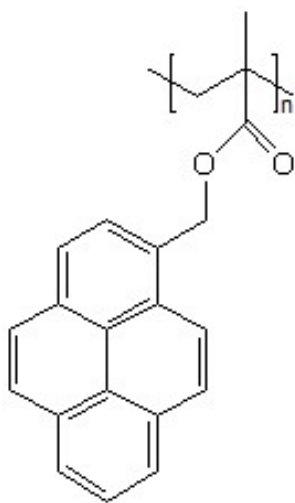


Рис. 8. Структурная формула поли(1-пиренметилметакрилата) [47]

Fig. 8. The chemical structure of poly(1-pyrene-methylmethacrylate) [47]

выше  $2.5 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-2}$  сохраняются даже после 100 циклов заряда-разряда. Кроме того, была обнаружена высокая эффективность первого цикла заряда-разряда, что является значительным прогрессом в коммерческом применении композитных кремниевых электродов [46]. В работе [47] для использования в электроде на основе кремний/графенового композита авторы синтезировали поли(1-пиренбутилметакрилат) (PBuPy) и сополимер поли(1-пиренбутилметакрилата)

та) с метакриловой кислотой (PBuPyMAA) (рис. 9), растворимые в NMP. Пиреновый фрагмент обеспечивает надёжный электронный контакт макромолекулы с графеном за счёт взаимодействия  $\pi$ -электронов, тогда как карбоксильные группы отвечают за связывание макромолекулы с поверхностью наночастиц Si путём формирования водородных связей. Гибкий бутиловый сегмент, расположенный в боковой цепочке между этими группами, действует как «пружина», сглаживая механические деформации и поддерживая механическую и электрическую целостность электрода в ходе внедрения/экстракции лития (рис. 10). При циклировании электрода с таким связующим током  $333 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$  была достигнута величина удельной ёмкости выше  $5 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-2}$  и объёмной ёмкости более  $1700 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$  [47].

Дополнительную информацию об использовании проводящих и других многофункциональных полимеров в кремнийсодержащих электродах можно найти в специализированных обзорах [2, 40, 41, 48, 49].

Полимерное связующее с электронной проводимостью может быть получено путём термической обработки полиакрилонитрила. Как известно [3, 50–53], это приводит к циклизации с образованием пиридиновых групп и фрагментов структуры замещённого графита с системой сопряжённых двой-

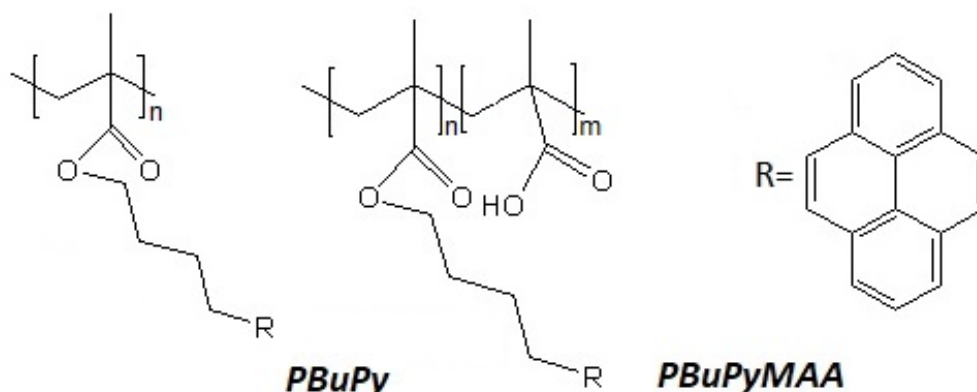


Рис. 9. Структурная формула поли(1-пиренбутилметакрилата) (PBuPy) и сополимера поли(1-пиренбутилметакрилата) с метакриловой кислотой (PBuPyMAA) [49]

Fig. 9. The chemical structure of poly(1-pyrene-butyl methacrylate) (PBuPy) and a copolymer of poly(1-pyrene-butyl methacrylate) with methacrylic acid (PBuPyMAA) [49]

ных связей (рис. 11) и, как следствие, к появлению электронной проводимости. Авторы [50] высокомолекулярный PAN в гото-

вом электроде на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  подвергли термической обработке при  $300^\circ\text{C}$  в вакууме. Такой электрод продемонстрировал

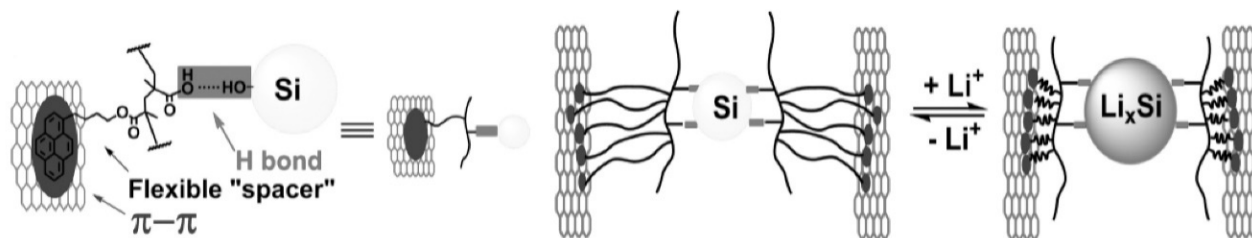


Рис. 10. Схематическое изображение действия полимера как молекулярной пружины для сохранения целостности электрода во время изменения объема кремния [49]

Fig. 10. The mechanism of the polymer activity as a molecular spring to maintain the electrode integrity during the volume change of silicon [49]

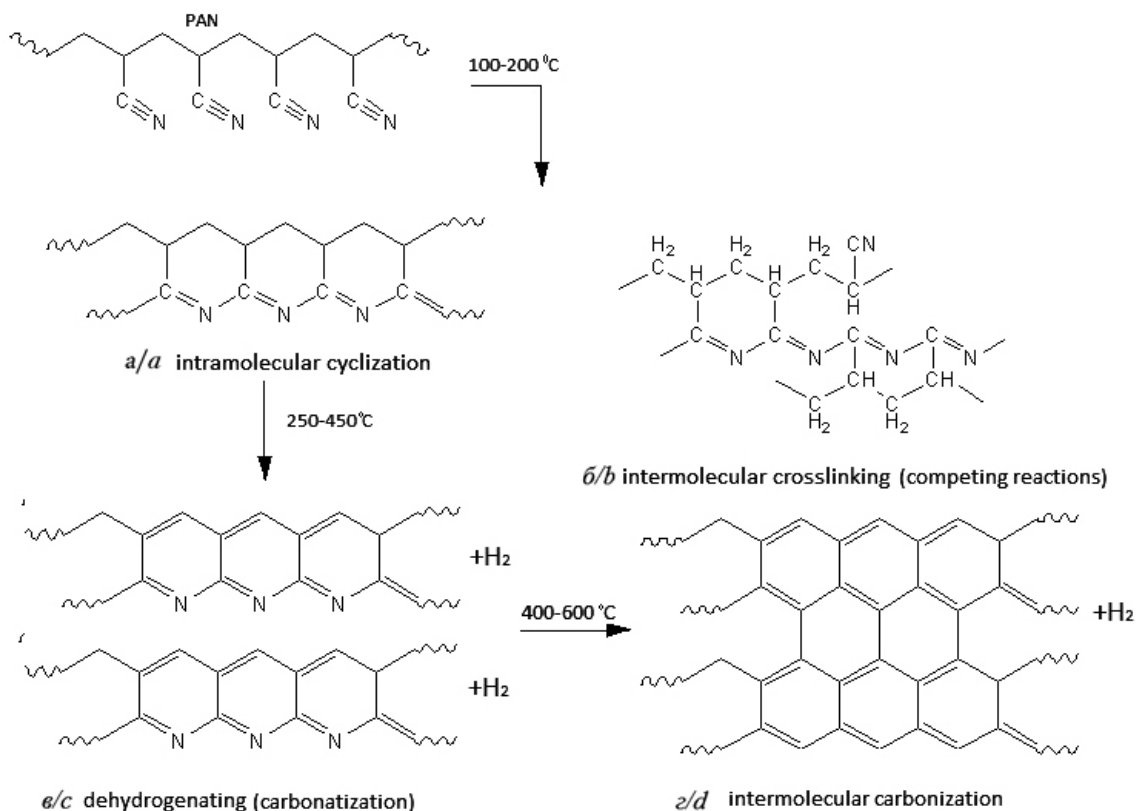


Рис. 11. Термические превращения полиакрилонитрила: *a* – внутримолекулярная циклизация нитрильных групп с образованием лестничного полимера; *b* – параллельно протекающее межмолекулярное взаимодействие нитрильных групп, приводящее к «сшиванию» полимерных цепей; *c* – дегидрирование углеводородной цепи полимера (карбонизация); *d* – межмолекулярная карбонизация, приводящая к сшивке цепей линейного полимера с образованием черного пространственно-сшитого полимера [51, 53]

Fig. 11. Thermal transformations of polyacrylonitrile: *a* – the intramolecular cyclization of nitrile groups to form a ladder polymer; *b* – the parallel reaction of the of nitrile groups interaction, resulting in a “crosslinking” of the polymer chains; *c* – dehydrogenation of the polymer hydrocarbon chain (carbonization); *d* – intermolecular carbonization, leading to the crosslinking of the chains of a linear polymer with the formation of a black 3D-crosslinked polymer [51, 53]

значительное повышение ёмкостных и мощностных характеристик при отрицательных температурах ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) [50].

Приведённые выше примеры использования проводящих полимеров в качестве связующего иллюстрируют растущий интерес к данному направлению оптимизации состава электродной массы. Число исследований в этой области в последние годы быстро растёт; при этом особое внимание уделяется многофункциональным полимерам или смесям (см., например, обзор [2]).

В заключение стоит упомянуть, что применению проводящих полисопряжённых полимеров в качестве связующего электродной массы предшествовали попытки их использования как электроактивных материалов [9, 54–56]. Например, полианилин при тестировании в качестве материала положительного электрода показал хорошую удельную ёмкость (до  $140 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ), низкий саморазряд и высокую производительность при циклировании в диапазоне напряжений от 1.5 до 4 В [57, 58]. Однако коммерческое использование полианилина, как и других полимеров с электронной проводимостью, в качестве активного материала положительного электрода литиевых аккумуляторов осложняется тем, что по стабильности в заряженном состоянии, циклируемости и объёмной энергии они пока сильно уступают коммерциализованным неорганическим материалам. В то же время перспективы использования полисопряжённых полимеров и их производных в качестве электрон-проводящего связующего представляются вполне оптимистичными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведённые в данном обзоре сведения позволяют заключить, что наиболее перспективная стратегия состоит в использовании многофункционального связующего, способного сочетать в себе все преимущества каждого отдельного компонента и выполнять дополнительные функции помимо простого связывания компонентов электрод-

ной массы. Связующее может сформировать на поверхности частиц активного материала защитный слой (искусственный SEI или CEI), минимизирующий побочные реакции между электродом и электролитом, благодаря чему улучшаются электрохимические характеристики аккумулятора. Замена непроводящего связующего на полимер, способный участвовать в транспорте ионов  $\text{Li}^+$ , снижает импеданс системы и уменьшает поляризацию электродов. Полимеры с электронной проводимостью могут быть модифицированы для придания им многофункциональности с целью улучшения адгезии к поверхности активного вещества и облегчения переноса ионов лития. Их использование позволяет увеличить загрузку активного вещества и повысить электрическую связность композиционного электрода (в некоторых случаях удаётся полностью отказаться от введения электрохимически неактивной электронпроводящей добавки – сажи). Полимерное связующее, способное образовывать самовосстанавливающуюся пространственную «сетку» водородных связей между макромолекулами и формировать водородные связи с поверхностью частиц активного вещества повышает энергетические параметры и устойчивость к циклированию, что особенно заметно для материалов отрицательного электрода с большими изменениями объёма в литированном и делитированном состоянии. Полимер с высоким содержанием функциональных групп может обеспечить равномерное распределение частиц сажи в электродной массе, улучшая условия электронного переноса в электроде. Мультифункциональность полимерного связующего обеспечивается как путём сополимеризации или введения функциональных боковых заместителей, так и путём использования смесей полимеров. Химическая модификация макромолекул связующего позволяет варьировать его растворимость в воде и органических растворителях.

Для правильного выбора полимерного связующего необходимо принимать во вни-



мание не только особенности электрохимического поведения конкретного активного материала, но и механизмы взаимодействия макромолекул с поверхностями всех компонентов электрода, включая электронпроводящую добавку (сажу) и токовый коллектор. При этом нужно иметь в виду, что на механизм межфазного взаимодействия влияют как физико-химические характеристики поверхности (поверхностная свободная энергия, природа химических элементов и функциональных групп, химическая и электрохимическая реакционная способность), так и геометрические параметры (размер частиц и шероховатость поверхности) [2]. Характер связывания мо-

жет измениться во времени в результате набухания электродной массы в электролите и длительного циклирования аккумулятора. Нестабильность связующего может вызвать коллапс электродов и спровоцировать аварийную ситуацию [1]. Поэтому выбор полимерного связующего влияет не только на энергетические характеристики и долговечность аккумулятора, но и на его безопасность.

Накопленные к настоящему времени сведения представляются достаточными для целенаправленного выбора полимерного связующего при разработке новых и оптимизации коммерциализованных электрохимических систем.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела Уральского отделения РАН (тема № АААА-А19-119102990044-6).*

#### ACKNOWLEDGEMENTS

*The work was carried out in accordance with the state assignment for the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (theme No. АААА-А19-119102990044-6).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen H., Ling M., Hencz L., Ling H. Y., Li G., Lin Z., Liu G., Zhang S. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118, № 18. P. 8936–8982. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>
2. Ma Y., Ma J., Cui G. Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries // *Energy Storage Mater.* 2019. Vol. 20. P. 146–175. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.013>
3. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / под ред. В. А. Каргина [и др.]. М. : Сов. энцикл., 1972. Т. 1. 1224 с.
4. Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская О. С., Эйдельмант М. П., Койков С. Н., Шуваев В. П., Борисова М. Э. Электрические свойства полимеров / под ред. Б. И. Сажина ; 3-е изд., перераб. Л. : Химия, 1986. 224 с.
5. Diaz A. F., Rubinson J. F., Mark H. B. Electrochemistry electrode applications of electroactive / conductive polymers // *Adv. Polym Sci.* 1988. Vol. 84. P. 113–139. <https://www.doi.org/10.1007/bfb0025905>
6. Ates M., Karazehir T., Sarac A. S. Conducting polymers and their applications // *Current Phys. Chem.* 2012. Vol. 2. P. 224–240. <https://www.doi.org/10.2174/1877946811202030224>
7. Верницкая Т. В., Ефимов О. Н. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) // *Успехи химии.* 1997. Т. 66, № 5. С. 489–505. <https://www.doi.org/10.1070/rc1997v066n05abeh000261>
8. Боева Ж. А., Сергеев В. Г. Полианилин : синтез, свойства и применение // *Высокомолек. соед. С.* 2014. Т. 56, № 1. С. 153–164. <https://www.doi.org/10.7868/S2308114714010038>
9. Электрохимия полимеров / под ред. М. Р. Тарасевича, Е. И. Хрущевой. М. : Наука, 1990. 238 с.
10. Tamura T., Aoki Y., Ohsawa T., Dokko K. Polyaniline as a functional binder for LiFePO<sub>4</sub> cathodes in lithium batteries // *Chem. Lett.* 2011. Vol. 40, № 8. P. 828–830. <https://www.doi.org/10.1246/cl.2011.828>
11. Kuwabata S., Idzu T., Martin C. R., Yoneyama H. Charge-discharge properties of composite films of polyaniline and crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> particles // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145, № 8. P. 2707–2710. <https://www.doi.org/10.1149/1.1838702>
12. Gaberscek M., Jamnik J. Impact of electrochemical wiring topology on the kinetics of insertion electrodes // *Solid State Ionics.* 2006. Vol. 177. P. 2647–2651. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.035>
13. Dasa P. R., Gräfensteina A., Ledwocha D., Ostera O., Komsiyaska L., Wittstock G. Conducting polymers as binder additives for cathodes in Li ion

battery // *ECS Trans.* 2014. Vol. 63, № 1. P. 31–43. <https://www.doi.org/10.1149/06301.0031ecst>

14. *Mattoso L. H. C., MacDiarmid A. G., Epstein A. J.* Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline) // *Synth. Met.* 1994. Vol. 68, № 1. P. 1–11. [https://www.doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90140-6](https://www.doi.org/10.1016/0379-6779(94)90140-6)

15. *Akcelrud L., Gonçalves D., Dos Santos D. S. J., Mattoso L. H. C., Karasz F. E., Faria R. M.* Poly (o-methoxy aniline) : Solubility, deprotonation-protonation process in solution and cast films // *Synth. Met.* 1997. Vol. 90, № 1. P. 5–11. [https://www.doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)03895-2](https://www.doi.org/10.1016/S0379-6779(97)03895-2)

16. *Wang X., Zhang Y., Shi Y., Zeng X., Tang R., We L.* Conducting polyaniline/poly (acrylic acid)/phytic acid multifunctional binders for Si anodes in lithium ion batteries // *Ionics.* 2019. Vol. 25. P. 5323–5331. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-019-03122-1>

17. *Rajeev K. K., Kim E., Nam J., Lee S., Mun J., Kim T.-H.* Chitosan-grafted-polyaniline copolymer as an electrically conductive and mechanically stable binder for high-performance Si anodes in Li-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2020. Vol. 333. P. 1–20. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135532>

18. *Fedorková A., Nacher-Alejos A., Gómez-Romero P., Oriňáková R., Kaniansky D.* Structural and electrochemical studies of PPy / PEG-LiFePO<sub>4</sub> cathode material for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55. P. 943–947. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.060>

19. *Zhang P., Zhang L., Ren X., Yuan Q., Liu J., Zhang Q.* Preparation and electrochemical properties of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>-PPy composites cathode materials for lithium-ion battery // *Synth. Met.* 2011. Vol. 161, № 11–1. P. 1092–1097. <https://www.doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.03.021>

20. *Fedorková A., Orimáková R., Orinák A., Wiemhöfer H., Kaniansky D., Winter M.* Surface treatment of LiFePO<sub>4</sub> cathode material with PPy/PEG conductive layer // *J. Solid State Electrochem.* 2010. Vol. 14, № 12. P. 2173–2178. <https://www.doi.org/10.1007/s10008-009-0967-2>

21. *Chew S. Y., Feng C., Ng S. H., Wang J., Guo Z., Liu H.* Low-temperature synthesis of polypyrrole-coated LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> composite with enhanced electrochemical properties // *J. Electrochem. Soc.* 2007. Vol. 154, № 7. P. A633–A637. <https://www.doi.org/10.1149/1.2734778>

22. *Cui L., Shen J., Cheng F., Tao Z., Chen J.* SnO<sub>2</sub> nanoparticles@polypyrrole nanowires composite as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2011. Vol. 196 № 4. P. 2195–2201. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.075>

23. *Zhao Y., Lv Z., Wang Y., Xu T.* Combination of Fe-Mn based Li-rich cathode materials and conducting-polymer polypyrrole nanowires with high rate capability // *Ionics.* 2018. Vol. 24, № 1. P. 51–60. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-017-2166-y>

24. *Han P., Chung S.-H., Manthiram A.* Designing a high-loading sulfur cathode with a mixed ionic-electronic conducting polymer for electrochemically stable lithium-sulfur batteries // *Energy Storage Mater.* 2019. Vol. 17. P. 317–324. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.002>

25. *Fu Y., Manthiram A.* Enhanced cyclability of lithium-sulfur batteries by a polymer acid-doped polypyrrole mixed ionic-electronic conductor // *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24, № 15. P. 3081–3087. <https://www.doi.org/10.1021/cm301661y>

26. *Liu Y., Yan W., An X., Du X., Wang Z., Fan H., Liu S., Hao X., Guan G.* A polypyrrole hollow nanosphere with ultra-thin wrinkled shell: Synergistic trapping of sulfur in lithium-sulfur batteries with excellent elasticity and buffer capability // *Electrochim. Acta.* 2018. Vol. 271. P. 67–76. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.131>

27. *Mangold K.-M., Weidlich C., Schuster J., Jüttner K.* Ion exchange properties and selectivity of PSS in an electrochemically switchable PPy matrix // *J. Appl. Electrochem.* 2005. Vol. 35, № 12. P. 1293–1301. <https://www.doi.org/10.1007/s10800-005-9061-3>

28. *Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J. R.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future // *Adv. Mater.* 2000. Vol. 12, № 7. P. 481–494. [https://www.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C](https://www.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C)

29. *Skotheim T. A., Reynolds J. R.* Conjugated polymers: Processing and applications. CRC Press, 2006. 656 p.

30. *Stocker T., Kohler A., Moos R.* Why does the electrical conductivity in PEDOT : PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2012. Vol. 50, № 14. P. 976–983. <https://www.doi.org/10.1002/polb.23089>

31. *Елисева С. Н., Левин О. В., Толстомятова Е. Г., Алексева Е. В., Кондратьев В. В.* Влияние добавки проводящего полимера на свойства катодного материала на основе LiFePO<sub>4</sub> для литий-ионных аккумуляторов // *Журн. прикл. химии.* 2015. Т. 88, № 7. С 1055–1058. <https://www.doi.org/10.1134/S1070427215070071>

32. *Levin O. V., Eliseeva S. N., Alekseeva E. V., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V.* Composite LiFePO<sub>4</sub>/poly-3,4-ethylenedioxythiophene cathode for lithium-ion batteries with low content of non-electroactive components // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. Vol. 10. P. 8175–8189.

33. *Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., Alekseeva E. V., Apraksin R. V., Kondratiev V. V.* New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiophene: polystyrene-sulfonate/carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of Li-FePO<sub>4</sub>-based cathode materials // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 161. P. 117–119. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.078>

34. Vorobeva K. A., Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Improved electrochemical properties of cathode material  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with conducting polymer binder // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 766. P. 33–44. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.324>
35. Shkreba E. V., Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Electrochemical performance of lithium titanate anode fabricated using a water-based binder // *Mendelev Comm.* 2019. Vol. 29, № 1. P. 105–107. <https://www.doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.036>
36. Eliseeva S. N., Shkreba E. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Holzea R., Kondratieva V. V. Effects of conductive binder on the electrochemical performance of lithium titanate anodes // *Solid State Ionics.* 2019. Vol. 333. P. 18–29. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.011>
37. Шкреба Е. В., Елисеева С. Н., Апраксин Р. В., Кондратьев В. В. Исследование электрохимических свойств электродов на основе титаната лития с проводящим полимерным связующим // *Электрохимическая энергетика.* 2017. Т. 17, № 3. С. 123–134. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-123-134>
38. Das P. R., Komsiyiska L., Ostera O., Wittstock G. PEDOT: PSS as a functional binder for cathodes in lithium ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162, № 4. P. A674–A678. <https://www.doi.org/10.1149/2.0581504jes>
39. Kim J.-M., Park H.-S., Park J.-H., Kim T.-H., Song H.-K., Lee S.-Y. Conducting polymer-skinned electroactive materials of lithium-ion batteries: Ready for monocomponent electrodes without additional binders and conductive agents // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2014. Vol. 6, № 15. P. 12789–12797. <https://www.doi.org/10.1021/am502736m>
40. Su M., Liu S., Wan H., Dou A., Liu K., Liu Y. Effect of binders on performance of Si/C composite as anode for Li-ion batteries // *Ionics.* 2019. Vol. 25, № 5. P. 2103–2109. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-018-2611-6>
41. Wang W., Yue X., Meng J., Wang X., Zhou Y., Wang Q., Fu Z. Comparative study of water-based LA133 and CMC/SBR binders for sulfur cathode in advanced lithium-sulfur batteries // *J. Phys. Chem. C.* 2019. Vol. 123, № 1. P. 250–257. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10736>
42. Li J. Y., Xu Q., Li G., Yin Y. X., Wan L. J., Guo Y. G. Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries // *Mater. Chem. Front.* 2017. Vol. 1, № 9. P. 1691–1708. <https://www.doi.org/10.1039/c6qm00302h>
43. Higgins T. M., Park S. H., King P. J., Zhang C. J., McEvoy N., Berner N. C., Daly D., Shmeliov A., Khan U., Duesberg G., Nicolosi V., Coleman J. N. A commercial conducting polymer as both binder and conductive additive for silicon nanoparticle-based lithium-ion battery negative electrodes // *ACS Nano.* 2016. Vol. 10, № 3. P. 3702–3713. <https://www.doi.org/10.1021/acsnano.6b00218>
44. Shao D., Zhong H., Zhang L. Water-soluble conductive composite binder containing PEDOT:PSS as conduction promoting agent for Si anode of lithium-ion batteries // *ChemElectroChem.* 2014. Vol. 1, № 10. P. 1679–1687. <https://www.doi.org/10.1002/celc.201402210>
45. Salem N., Lavrisa M., Abu-Lebdeh Y. Ionically-functionalized poly(thiophene) conductive polymers as binders for silicon and graphite anodes for li-ion batteries // *Energy Technol.* 2016. Vol. 4, № 2. P. 331–340. <https://www.doi.org/10.1002/ente.201500250>
46. Zhao H., Dub A., Linga M., Battaglia V., Liu G. Conductive polymer binder for nano-silicon/graphite composite electrode in lithium-ion batteries towards a practical application // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 209. P. 159–162. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.061>
47. Zheng T., Jia Z., Lin N., Langer T., Lux S., Lund I., Gentschev A.-C., Qiao J., Liu G. Molecular Spring Enabled High-Performance Anode for Lithium Ion Batteries // *Polymers.* 2017. Vol. 9. P. 657–667. <https://www.doi.org/10.3390/polym9120657>
48. Chou S.-L., Pan Y., Wang J. Z., Liu H. K., Dou S. X. Small things make a big difference: Binder effects on the performance of Li and Na batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16, № 38. P. 20347–20359. <https://www.doi.org/10.1039/C4CP02475C>
49. Obrovac M. N., Chevrier V. L. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 23. P. 11444–11502. <https://www.doi.org/10.1021/cr500207g>
50. Suna Y., Dong H., Xu Y., Zhang Y., Zhao C., Wang D., Liu Z., Liu D. Incorporating cyclized-polyacrylonitrile with  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanosheet for high performance lithium ion battery anode material // *Electrochim. Acta.* 2017. Vol. 246. P. 106–114. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.080>
51. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилсодержащих полимеров // *Успехи химии.* 1986. Т. 55, № 1. С. 62–78. <https://www.doi.org/10.1070/RC1986v055n01ABEH003170>
52. Андреева О. А., Буркова Л. А., Фирсов Е. И. Конформационные и структурные превращения полиакрилонитрила и полиакрилонитрила- $\alpha$ -D при термодеструкции в средах с пониженным содержанием кислорода // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29, № 9. С. 1950–1955.
53. Семенистая Т. В., Петров В. В. Металлсодержащий полиакрилонитрил: состав, структура, свойства. Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2015. 169 с.
54. Novak P., Muller K., Santhanam K. S. V., Haas O. Electrochemically active polymers for

rechargeable batteries // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97, № 1. P. 207–282. <https://www.doi.org/10.1021/cr941181o>

55. Levi M. D., Gofer Y., Aurbach D. A. A synopsis of recent attempts toward construction of rechargeable batteries utilizing conducting polymer cathodes and anodes // *Polym. Adv. Technol.* 2002. Vol. 13, № 10–12. P. 697. <https://www.doi.org/10.1002/pat.259>

56. Muench S., Wild A., Friebe C., Haupler B., Janoschka T., Schubert U. S. Polymer-based organic batteries // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, № 16.

P. 9438–9484. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00070>

57. Goto F., Abe K., Ikabayashi K., Yoshida T., Morimoto H. The polyaniline/lithium battery // *J. Power Sources.* 1987. Vol. 20, № 3–4. P. 243. [https://www.doi.org/10.1016/0378-7753\(87\)80118-0](https://www.doi.org/10.1016/0378-7753(87)80118-0)

58. Manuel J., Raghavan P., Shin C., Heo M.-Y., Ahn J.-H., Noh J.-P., Cho G.-B., Ryu H.-S., Ahn H.-J. Electrospayed polyaniline as cathode material for lithium secondary batteries // *Mat. Res. Bull.* 2010. Vol. 45, № 3. P. 265–268. <https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.12.021>

## REFERENCES

1. Chen H., Ling M., Hencz L., Ling H. Y., Li G., Lin Z., Liu G., Zhang S. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices. *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118, no. 18, pp. 8936–8982. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>

2. Ma Y., Ma J., Cui G. Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 20, pp. 146–175. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.013>

3. Kargin V. A., ed. *Entsiklopedija polimerov* [Encyclopedia of Polymers : in 3 vols]. Moscow, Sovetskaya Entsiklopedija Publ., 1972, vol. 1. 1224 p. (in Russian).

4. Sazhin B. I., Lobanov A. M., Romanovskaja O. S., Eidel'nant M. P., Koikov S. N., Shuvaev V. P., Borisova M. E. *Jelektricheskie svojstva polimerov* [Electrical properties of polymers]. Leningrad, Himija, 1986. 224 p. (in Russian).

5. Diaz A. F., Rubinson J. F., Mark H. B. Electrochemistry electrode applications of electroactive / conductive polymers. *Adv. Polym Sci.*, 1988, vol. 84, pp. 113–139. <https://www.doi.org/10.1007/bfb0025905>

6. Ates M., Karazehir T., Sarac A. S. Conducting polymers and their applications. *Current Phys. Chem.*, 2012, vol. 2, pp. 224–240. <https://www.doi.org/10.2174/1877946811202030224>

7. Vernitskaya T. V., Efimov O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russ. Chem. Rev.*, 1997, vol. 66, no. 5, 443–457. <https://www.doi.org/10.1070/rc1997v066n05abeh000261>

8. Boeva Z. A., Sergeyev V. G. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. *Polym. Sci. Ser. C*, 2014, vol. 56, no. 1, pp. 144–153. <https://www.doi.org/10.1134/s1811238214010032>

9. Tarasevich M. R., Hrushheva E. I., eds. *Jeletrohimiya polimerov* [The Electrochemistry of Polymers]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 238 p. (in Russian).

10. Tamura T., Aoki Y., Ohsawa T., Dokko K. Polyaniline as a functional binder for LiFePO<sub>4</sub> cathodes in lithium batteries. *Chem. Lett.*, 2011, vol. 40, no. 8, pp. 828–830. <https://www.doi.org/10.1246/cl.2011.828>

11. Kuwabata S., Idzu T., Martin C. R., Yoneyama H. Charge–discharge properties of composite films of polyaniline and crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> particles. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, no. 8, pp. 2707–2710. <https://www.doi.org/10.1149/1.1838702>

12. Gaberscek M., Jamnik J. Impact of electrochemical wiring topology on the kinetics of insertion electrodes. *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, pp. 2647–2651. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.035>

13. Dasa P. R., Gräfensteina A., Ledwocha D., Ostera O., Komsysiaska L., Wittstock G. Conducting polymers as binder additives for cathodes in Li ion battery. *ECS Trans.*, 2014, vol. 63, no. 1, pp. 31–43. <https://www.doi.org/10.1149/06301.0031ecst>

14. Mattoso L. H. C., MacDiarmid A. G., Epstein A. J. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline). *Synth. Met.*, 1994, vol. 68, no. 1, pp. 1–11. [https://www.doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90140-6](https://www.doi.org/10.1016/0379-6779(94)90140-6)

15. Akcelrud L., Gonçalves D., Dos Santos D. S. J., Mattoso L. H. C., Karasz F. E., Faria R. M. Poly (o-methoxy aniline): Solubility, deprotonation-protonation process in solution and cast films. *Synth. Met.*, 1997, vol. 90, no. 1, pp. 5–11. [https://www.doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)03895-2](https://www.doi.org/10.1016/S0379-6779(97)03895-2)

16. Wang X., Zhang Y., Shi Y., Zeng X., Tang R., We L. Conducting polyaniline/poly (acrylic acid)/phytic acid multifunctional binders for Si anodes in lithium ion batteries. *Ionics*, 2019, vol. 25, pp. 5323–5331. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-019-03122-1>

17. Rajeev K.K., Kim E., Nam J., Lee S., Mun J., Kim T.-H. Chitosan-grafted-polyaniline copolymer as an electrically conductive and mechanically stable binder for high-performance Si anodes in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 333, pp. 1–20. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135532>

18. Fedorková A., Nacher-Alejos A., Gómez-Romero P., Oriňáková R., Kaniánsky D. Structural and

- electrochemical studies of PPy / PEG-LiFePO<sub>4</sub> cathode material for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 943–947. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.060>
19. Zhang P., Zhang L., Ren X., Yuan Q., Liu J., Zhang Q. Preparation and electrochemical properties of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>-PPy composites cathode materials for lithium-ion battery. *Synth. Met.*, 2011, vol. 161, no. 11–12, pp. 1092–1097. <https://www.doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.03.021>
20. Fedorková A., Oriráková R., Oriráková A., Wiemhöfer H., Kaniansky D., Winter M. Surface treatment of LiFePO<sub>4</sub> cathode material with PPy / PEG conductive layer. *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, no. 12, pp. 2173–2178. <https://www.doi.org/10.1007/s10008-009-0967-2>
21. Chew S. Y., Feng C., Ng S. H., Wang J., Guo Z., Liu H. Low-temperature synthesis of Polypyrrole-coated LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> composite with enhanced electrochemical properties. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 7, pp. A633–A637. <https://www.doi.org/10.1149/1.2734778>
22. Cui L., Shen J., Cheng F., Tao Z., Chen J. SnO<sub>2</sub> nanoparticles@polypyrrole nanowires composite as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 4, pp. 2195–2201. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.075>
23. Zhao Y., Lv Z., Wang Y., Xu T. Combination of Fe-Mn based Li-rich cathode materials and conducting-polymer polypyrrole nanowires with high rate capability. *Ionics*, 2018, vol. 24, no. 1, pp. 51–60. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-017-2166-y>
24. Han P., Chung S.-H., Manthiram A. Designing a high-loading sulfur cathode with a mixed ionic-electronic conducting polymer for electrochemically stable lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 17, pp. 317–324. <https://www.doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.002>
25. Fu Y., Manthiram A. Enhanced cyclability of lithium-sulfur batteries by a polymer acid-doped polypyrrole mixed ionic-electronic conductor. *Chem. Mater.*, 2012, vol. 24, no. 15, pp. 3081–3087. <https://www.doi.org/10.1021/cm301661y>
26. Liu Y., Yan W., An X., Du X., Wang Z., Fan H., Liu S., Hao X., Guan G. A polypyrrole hollow nanosphere with ultra-thin wrinkled shell: synergistic trapping of sulfur in lithium-sulfur batteries with excellent elasticity and buffer capability. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 271, pp. 67–76. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.131>
27. Mangold K.-M., Weidlich C., Schuster J., Jüttner K. Ion exchange properties and selectivity of PSS in an electrochemically switchable PPy matrix. *J. Appl. Electrochem.*, 2005, vol. 35, no. 12, pp. 1293–1301. <https://www.doi.org/10.1007/s10800-005-9061-3>
28. Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future. *Adv. Mater.*, 2000, vol. 12, no. 7, pp. 481–494. [https://www.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C](https://www.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C)
29. Skotheim T. A., Reynolds J. R. *Conjugated polymers: processing and applications*. CRC Press, 2006. 656 p.
30. Stöcker T., Kohler A., Moos R. Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 2012, vol. 50, no. 14, pp. 976–983. <https://www.doi.org/10.1002/polb.23089>
31. Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., Alekseeva E. V., Kondratiev V. V. Effect of addition of a conducting polymer on the properties of the LiFePO<sub>4</sub>-based cathode material for lithium-ion batteries. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, no. 7, pp. 1146–1149. <https://www.doi.org/10.1134/S1070427215070071>
32. Levin O. V., Eliseeva S. N., Alekseeva E. V., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Composite LiFePO<sub>4</sub> / poly-3,4-ethylenedioxythiophene cathode for lithium-ion batteries with low content of non-electroactive components. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, pp. 8175–8189.
33. Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., Alekseeva E. V., Apraksin R. V., Kondratiev V. V. New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiophene: polystyrene-sulfonate/carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of LiFePO<sub>4</sub>-based cathode materials. *Mater. Lett.*, 2015, vol. 161, pp. 117–119. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.078>
34. Vorobeva K. A., Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Improved electrochemical properties of cathode material LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with conducting polymer binder. *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 766, pp. 33–44. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.324>
35. Shkreba E. V., Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Electrochemical performance of lithium titanate anode fabricated using a water-based binder. *Mendeleev Commun.*, 2019, vol. 29, no. 1, pp. 105–107. <https://www.doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.036>
36. Eliseeva S. N., Shkreba E. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatovaa E. G., Holzea R., Kondratieva V. V. Effects of conductive binder on the electrochemical performance of lithium titanate anodes. *Solid State Ionics*, 2019, vol. 333, pp. 18–29. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.011>
37. Shkreba E. V., Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Kondratiev V. V. The study of electrochemical properties of lithium titanate based electrodes with conducting polymer binder. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 123–134 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-123-134>
38. Das P. R., Komsysiaka L., Ostera O., Wittstock G. PEDOT: PSS as a Functional Binder for Cathodes in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*,

2015, vol. 162, no. 4, pp. A674–A678. <https://www.doi.org/10.1149/2.0581504jes>

39. Kim J.-M., Park H.-S., Park J.-H., Kim T.-H., Song H.-K., Lee S.-Y. Conducting polymer-skinned electroactive materials of lithium-ion batteries: Ready for monocomponent electrodes without additional binders and conductive agents. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, vol. 6, no. 15, pp. 12789–12797. <https://www.doi.org/10.1021/am502736m>

40. Su M., Liu S., Wan H., Dou A., Liu K., Liu Y. Effect of binders on performance of Si / C composite as anode for Li-ion batteries. *Ionics*, 2019, vol. 25, no. 5, pp. 2103–2109. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-018-2611-6>

41. Wang W., Yue X., Meng J., Wang X., Zhou Y., Wang Q., Fu Z. Comparative study of water-based LA133 and CMC/SBR binders for sulfur cathode in advanced lithium-sulfur batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, no. 1, pp. 250–257. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10736>

42. Li J. Y., Xu Q., Li G., Yin Y. X., Wan L. J., Guo Y. G. Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries. *Mater. Chem. Front.*, 2017, vol. 1, no. 9, pp. 1691–1708. <https://www.doi.org/10.1039/c6qm00302h>

43. Higgins T. M., Park S. H., King P. J., Zhang C. J., McEvoy N., Berner N. C., Daly D., Shmeliov A., Khan U., Duesberg G., Nicolosi V., Coleman J. N. A commercial conducting polymer as both binder and conductive additive for silicon nanoparticle-based lithium-ion battery negative electrodes. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, no. 3, pp. 3702–3713. <https://www.doi.org/10.1021/acsnano.6b00218>

44. Shao D., Zhong H., Zhang L. Water-soluble conductive composite binder containing PEDOT:PSS as conduction promoting agent for Si anode of lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*, 2014, vol. 1, no. 10, pp. 1679–1687. <https://www.doi.org/10.1002/celc.201402210>

45. Salem N., Lavrisa M., Abu-Lebdeh Y. Ionically-functionalized poly(thiophene) conductive polymers as binders for silicon and graphite anodes for li-ion batteries. *Energy Technol.*, 2016, vol. 4, no. 2, pp. 331–340. <https://www.doi.org/10.1002/ente.201500250>

46. Zhao H., Dub A., Linga M., Battaglia V., Liu G. Conductive polymer binder for nano-silicon / graphite composite electrode in lithium-ion batteries towards a practical application. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, pp. 159–162. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.061>

47. Zheng T., Jia Z., Lin N., Langer T., Lux S., Lund I., Gentshev A.-C., Qiao J., Liu G. Molecular spring enabled high-performance anode for lithium ion

batteries. *Polymers*, 2017, vol. 9, pp. 657–667. <https://www.doi.org/10.3390/polym9120657>

48. Chou S.-L., Pan Y., Wang J. Z., Liu H. K., Dou S. X. Small things make a big difference: Binder effects on the performance of Li and Na batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, no. 38, pp. 20347–20359. <https://www.doi.org/10.1039/C4CP02475C>

49. Obrovac M. N., Chevrier V. L. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no. 23, pp. 11444–11502. <https://www.doi.org/10.1021/cr500207g>

50. Suna Y., Dong H., Xu Y., Zhang Y., Zhao C., Wang D., Liu Z., Liu D. Incorporating cyclized-polyacrylonitrile with Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanosheet for high performance lithium ion battery anode material. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 246, pp. 106–114. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.080>

51. Zil'berman E. N. The Reactions of Nitrile-containing Polymers. *Russ. Chem. Rev.*, 1986, vol. 55, no. 1, pp. 39–48. <https://www.doi.org/10.1070/RC1986v055n01ABEH003170>

52. Andreeva O. A., Burkova L. A., Firsov Ye. I. Conformational and structural transformations of polyacrylonitrile and polyacrylonitrile- $\alpha$ -D during thermodegradation in media with low content of oxygen. *Polym. Sci. Ser. A*, 1987, vol. 29, no. 9, pp. 1950–1955 (in Russian).

53. Semenistaya T. V., Petrov V. V. *Metallosoderzhaschii poliakrilonitril: sostav, struktura, svoystva* [Metal-containing Polyacrylonitrile: Composition, Structure, Properties]. Taganrog, Izdatel'stvo Yuzhnogo federal'nogo universiteta, 2015. 169 p. (in Russian).

54. Novak P., Müller K., Santhanam K. S. V., Haas O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chem. Rev.*, 1997, vol. 97, no. 1, pp. 207–282. <https://www.doi.org/10.1021/cr941181o>

55. Levi M. D., Gofer Y., Aurbach D. A. A synopsis of recent attempts toward construction of rechargeable batteries utilizing conducting polymer cathodes and anodes. *Polym. Adv. Technol.*, 2002, vol. 13, no. 10–12, pp. 697. <https://www.doi.org/10.1002/pat.259>

56. Muench S., Wild A., Friebe C., Haupler B., Janoschka T., Schubert U. S. Polymer-based organic batteries. *Chem. Rev.* 2016, vol. 116, no. 16, pp. 9438–9484. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00070>

57. Goto F., Abe K., Ikabayashi K., Yoshida T., Morimoto H. The polyaniline/lithium battery. *J. Power Sources*, 1987, vol. 20, no. 3–4, pp. 243–248. [10.1016/0378-7753\(87\)80118-0](https://doi.org/10.1016/0378-7753(87)80118-0)

58. Manuel J., Raghavan P., Shin C., Heo M.-Y., Ahn J.-H., Noh J.-P., Cho G.-B., Ryu H.-S., Ahn H.-J. Electrospayed polyaniline as cathode material for lithium secondary batteries. *Mat. Res. Bull.*, 2010, vol. 45, no. 3, pp. 265–268. <https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.12.021>

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 21–31

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 21–31

Научная статья

УДК 544.6.018.462.42;544.623;544.643.076.2;621.352.6

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И. Ю. Прохоров

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина  
83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, д. 72*

**Прохоров Игорь Юрьевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, [iprokh@mail.ru](mailto:iprokh@mail.ru),  
<https://orcid.org/0000-0003-2552-2684>

**Аннотация.** Предложен способ извлечения стандартных данных электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), таких как диаграммы Боде, Найквиста и других, из частотной зависимости полного импеданса без измерения фазы путем численного дифференцирования указанной зависимости в квадратичных координатах, названный дифференциальной электрохимической импедансной спектроскопией (ДЭИС). Выполнена экспериментальная проверка предложенного способа на примере протонных мембран на основе поливинилового спирта с протонным донором в виде сульфатированного монтмориллонита в гранулированном или диспергированном состоянии. Показано, что ДЭИС, не меняя полученных стандартной ЭИС результатов по омической проводимости мембран, легче и с большей точностью описывается классическими полукругностями. Полученные в работе значения диэлектрической проницаемости при низких частотах чрезвычайно высоки, что позволяет разрабатывать на основе высокопроводящих полимерных протонных электролитов конденсаторы с высокой удельной емкостью.

**Ключевые слова:** протонные полимерные электролиты, электрохимическая импедансная спектроскопия, диаграммы Найквиста, диаграммы Боде, диэлектрическая проницаемость

**Для цитирования:** Прохоров И. Ю. Дифференциальная электрохимическая импедансная спектроскопия полимерных протонных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 21–31. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>

### Differential electrochemical impedance spectroscopy of the polymer proton electrolytes

I. Yu. Prokhorov

*Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin  
72, R. Luxemburg St., Donetsk 83114*

**Igor Yu. Prokhorov**, [iprokh@mail.ru](mailto:iprokh@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2552-2684>

**Abstract.** A method of deriving standard electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data such as Bode diagram, Nyquist diagram, and others from frequency dependence of the external impedance using numerical differentiation of the indicated dependence in quadratic coordinates is proposed, the method being named as the differential electrochemical impedance spectroscopy (DEIS). The method was tested experimentally on polyvinyl alcohol-based proton membranes doped with sulphated montmorillonite in granulated or dispersed states as an example. It is shown that DEIS data can be easier and with higher accuracy described by regular semicircles while leaving intact values of ohmic resistance. Very high values of dielectric permeability were obtained in the work enabling to develop condensers with high capacity based on highly conductive polymeric proton electrolytes.

**Keywords:** polymeric proton electrolytes, electrochemical impedance spectroscopy, Nyquist plots, Bode plots, dielectric permeability

**For citation:** Prokhorov I. Yu. Differential electrochemical impedance spectroscopy of the polymer proton electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 21–31 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) является хотя и относительно молодым, но чрезвычайно востребованным методом анализа электрически активных материалов и сред, недавнее прошлое которого связано с неразрушающим контролем покрытий на металлах [1], настоящее – с ионными проводниками и топливными элементами [2, 3], а ближайшее будущее – с биологическими мембранами [4, 5] и датчиками [6, 7]. Ценность ее заключается в возможности разделения путем аппроксимации измерений эквивалентными электрическими схемами вкладов от различных процессов и явлений. В применении к ионным проводникам, в частности, ЭИС позволяет отделить сопротивление собственно проводника от сопротивлений электродов и подводящих проводов (которые можно отдельно измерять, удалив ионный проводник, или исключить с помощью мостовой схемы) и главное сопротивление передачи заряда на границах раздела электрод-ионный проводник, которые трудно оценить или измерить.

Однако информационная насыщенность импедансной спектроскопии создает и ряд трудностей в ее применении [8]. Их можно разделить на теоретические и технические. Основной теоретической трудностью обычно называют неоднозначность выбора эквивалентной схемы, что требует глубокого изначального понимания процессов, происходящих во всей электрической схеме [8]. К этой же категории можно отнести высокочастотные и низкочастотные артефакты, связанные с неправильной конструкцией экспериментальной установки, и трудности фитинга экспериментальных данных стандартными функциями с исполь-

зованием метода наименьших квадратов. Но, возможно, еще большей теоретической трудностью следует считать невозможность описания некоторых особенностей спектров ЭИС простыми электрическими схемами, что породило ряд таких представлений, как элементы постоянной фазы (constant phase elements, CPE), в том числе элементы Варбурга и др. Хотя существует немало теоретических моделей, призванных объяснить наблюдаемые отклонения (например, [9]), они остаются малоинформативными в плане получения какой-либо новой информации об ионных проводниках.

К категории технических трудностей ЭИС относится прежде всего необходимость в специальном приборе или схеме для измерения фазы, по которой определяется действительная и мнимая компоненты импеданса. Присутствие фазометра само по себе превращает импедансметр из набора стандартных приборов в уникальную и дорогую установку. Далее, измерительная ячейка, соединительные элементы и входные сопротивления, емкости и индуктивности всех приборов должны быть либо согласованы таким образом, чтобы не создавать артефактов в спектрах и не искажать их, либо скомпенсированы в мостовых схемах. Значительной технической сложностью является также оцифровка аналоговых измерений, которая обычно производится при фиксированной частоте дискретизации и приводит к разбросу показаний при развертке по частоте, особенно сильному в импульсном режиме. Учитывая желательность получения результатов в вид диаграмм Коле, Бode или Найквиста, обычно предусматривают также возможность подключения установки к персональному компьютеру с оригинальным программным обес-



печением, как это сделано в импедансметрах известных марок Metrohm Autolab (Швейцария), Gamry Instruments (США) или Electrochemical Instruments (ранее – «Элинс», РФ).

В настоящей работе предложен способ определения действительной и мнимой частей импеданса RC-контура без участия фазометра, что может быть сделано с помощью стандартного генератора и электроизмерительных приборов. Поскольку интерес к протонным мембранам на основе ПВС не уменьшается [10, 11], новый способ был проверен на ранее уже опубликованных электролитах ПВС : ММТ [12, 13], охарактеризованных с использованием фазометра.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

### Базовые уравнения ЭИС

По существу измерительная ячейка с блокирующими электродами и ионным проводником в форме мембраны представляет собой RC-контур, переменный ток через который идет одновременно сквозь мембрану в виде ионного тока и минуя ее в форме электромагнитных волн внутри конденсатора, образованного двумя электродами. В этом простейшем случае общее сопротивление (импеданс)  $Z$  цепи с параллельно подключенными емкостью  $C$  и омическим сопротивлением  $R$  плюс последовательным сопротивлением электродов и тоководов  $R_0$  (рис. 1) составляет [14]:

$$Z = R_0 + \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C}, \quad (1)$$

$$\operatorname{Re}Z = R_0 + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2}, \quad (2)$$

$$\operatorname{Im}Z = -\frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}. \quad (3)$$

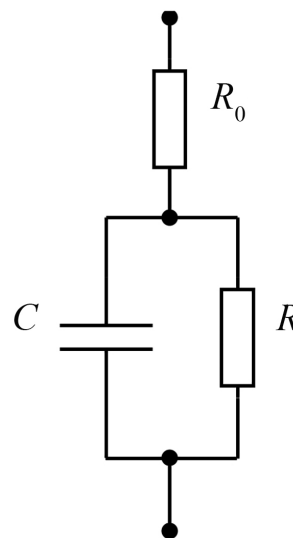


Рис. 1. Простейшая эквивалентная схема ЭИС

Fig. 1. Elementary equivalent electrochemical impedance spectroscopy (EIS) circuit

Из формул (2), (3) нетрудно получить в явном виде частотные характеристики Боде:

$$Z^2 = (\operatorname{Re}Z)^2 + (\operatorname{Im}Z)^2 = \frac{R_0^2 + \frac{(R_0 + R)^2}{\omega^2 C^2 R^2}}{1 + \frac{1}{\omega^2 C^2 R^2}}, \quad (4)$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{Im}Z}{\operatorname{Re}Z} = \operatorname{arctg} \frac{\omega CR^2}{(R_0 + R) + \omega^2 C^2 R^2 R_0} \quad (5)$$

и годограф в координатах Найквиста:

$$\operatorname{Im}Z = \sqrt{\frac{R^2}{4} - \left(\frac{R}{2} + R_0 - \operatorname{Re}Z\right)^2}. \quad (6)$$

Пример теоретических диаграмм Боде, рассчитанных по формулам (2)–(4), приведен на рис. 2, а пример теоретического годографа Найквиста – на рис. 3.

Во многих случаях качественного подобию между теоретическими и экспериментальными зависимостями импеданса ячейки от частоты не наблюдается, вследствие чего подход, который позволяет извлечь необходимую информацию прямо из частотных зависимостей путем трехпараметрического фитинга, не прибегая к измерению фазы и построению диаграмм Найквиста,

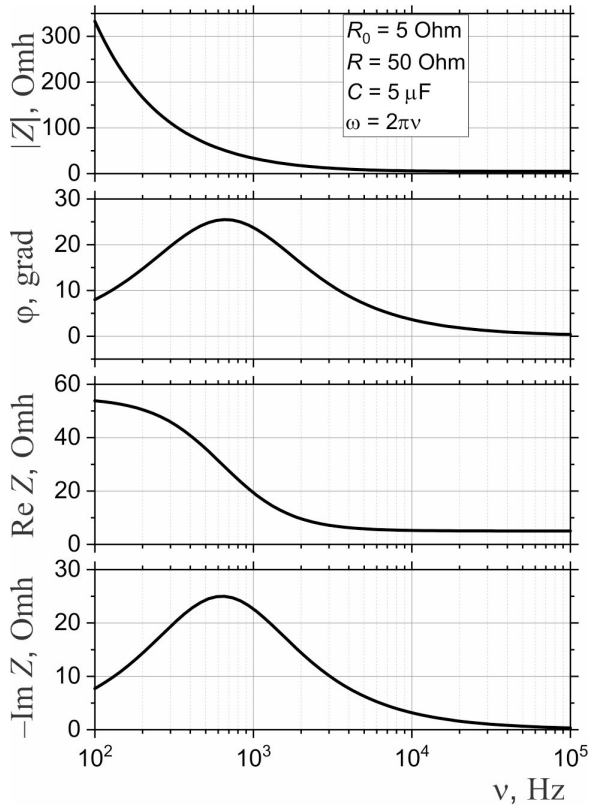


Рис. 2. Пример частотных характеристик ЭИС, рассчитанных для схемы, приведенной на рис. 1, по формулам (2)–(5) с параметрами, показанными на врезке

Fig. 2. An example of EIS frequency characteristics plotted for the circuit presented in Fig. 1 using Eqs. (2)–(5) with the values of the parameters shown in insert

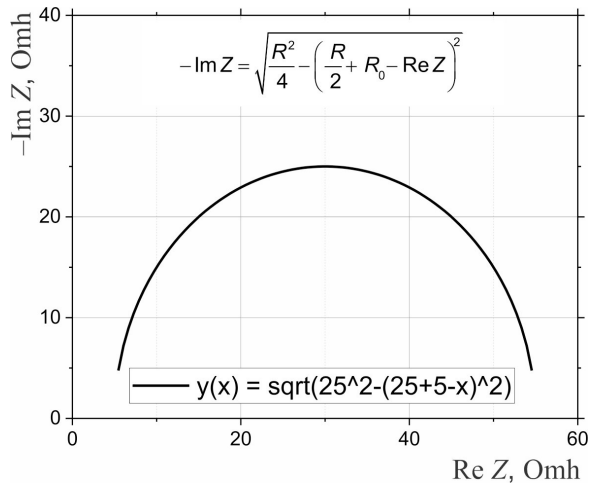


Рис. 3. Пример диаграммы Найквиста, рассчитанной для схемы, приведенной на рис. 1, по формуле (6) с параметрами, показанными на рис. 2

Fig. 3. An example of Nyquist diagram plotted for circuit presented in Fig. 1 using Eq. (6) with the values of the parameters shown in Fig. 2

нельзя считать универсальным. Кроме того, в нем могут опускаться многие особенности спектров ЭИС, такие как наличие двух и более компонент и др.

В этой связи ниже представлен иной подход, основанный на анализе частотной зависимости импеданса (4) в разных участках спектра.

### Дифференциальная электрохимическая импедансная спектроскопия

Учитывая, что частоты, емкости и сопротивления в формуле (4) меняются в широких диапазонах, размером в несколько порядков каждый, целесообразно рассмотреть поведение импеданса отдельно в высокочастотной (ВЧ) и низкочастотной (НЧ) областях, характеризующихся условиями  $\omega CR \gg 1$  и  $\omega CR \ll 1$  соответственно. В этих случаях формула (4) упрощается:

$$Z^2 \approx \begin{cases} (R_0 + R)^2, & \omega CR \ll 1, \\ R_0^2 + \frac{(R_0 + R)^2}{\omega^2 C^2 R^2}, & \omega CR \gg 1. \end{cases} \quad (7)$$

Иными словами, при низких частотах импеданс будет стремиться к константе, представляющей собой его действительную (омическую) часть, а при высоких – будет описываться прямой линией в координатах  $Z^2 - 1/\omega^2$  с наклоном  $k = (1 + R_0/R)^2 / C^2$  и остатком  $R_0^2$ . Учитывая, что экспериментально обычно обеспечивается малое входное сопротивление  $R_0 \ll R$ , наклон можно считать равным просто  $1/C^2$ .

При наличии нескольких компонент спектра, подобных показанной на рис. 3, зависимость  $Z^2(1/\omega^2)$  будет представлена ломаной прямой, состоящей из нескольких прямолинейных участков с разными наборами параметров. Для определения этих параметров достаточно найти производную кривой  $Z^2(1/\omega^2)$  в каждой точке  $k = dZ^2/d(1/\omega^2)$

и вычислить параметры

$$\begin{aligned} -\text{Im}Z &= \frac{1}{\omega C} = \frac{\sqrt{k}}{\omega}, \\ \text{Re}Z &= \sqrt{Z^2 - k/\omega^2}, \end{aligned} \quad (8)$$

по которым можно построить как диаграмму Найквиста, так и любые другие формы представления результатов ЭИС.

Таким образом, предлагаемый метод дифференциальной электрохимической импедансной спектроскопии (ДЭИС) позволяет найти все обычно измеряемые параметры без измерения фазы (которую можно вычислить из уравнения (5)) путем обработки частотной зависимости импеданса в любой подходящей компьютерной программе, предусматривающей численное дифференцирование.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы и методики

Для проверки работоспособности метода ДЭИС были использованы данные, полученные ранее на протонных мембранах на основе химически сшитого поливинилового спирта (ПВС) с протонным донором в виде сульфатированного монтмориллонита (ММТ) в гранулированном («Micro») или диспергированном («Nano») состоянии. Измерения выполнялись при комнатной температуре, влажности 100%, частотах 10 Гц ÷ 300 кГц и амплитуде 10 мВ. Более подробные сведения были даны в работах [12, 13]

### Частотная зависимость импеданса

Частотные зависимости импеданса приведены на рис. 4. Как уже отмечалось выше, большинство из них по форме соответствуют однокомпонентному спектру на рис. 2, и лишь кривые ПВС+10%ММТ в обеих системах отличаются. Эти же данные перестроены в координатах  $Z^2 - 1/\omega^2$  на рис. 5 в двойном логарифмическом масштабе. Видно, что в таком представлении на каждой кривой можно выделить один или

несколько грубо прямолинейных участков, соответствующих компонентам спектра. Согласно уравнению (7) такие участки являются лишь приближенно прямыми, пока слагаемое  $R_0^2$  можно считать малым, и должны иметь одинаковый наклон, равный единице.

Однако это представление непригодно для получения информации, поскольку уравнение (7) представляет собой сумму, в которой первое слагаемое  $R_0^2$  в случае нескольких компонентов включает в себя омические сопротивления всех предшествующих компонент и, следовательно, уже не может считаться малым, и которая поэтому не логарифмируется. В линейном же

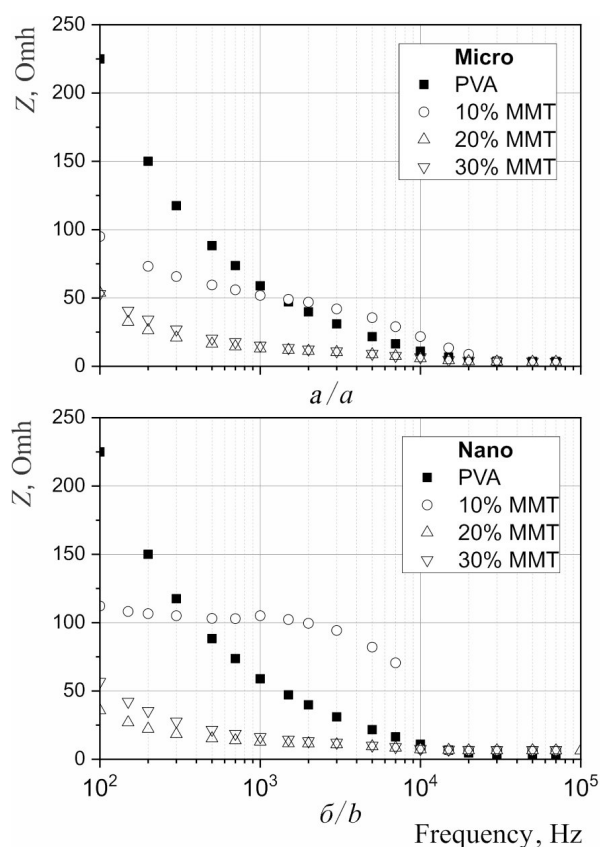


Рис. 4. Частотные зависимости импеданса для мембран ПВС : ММТ в разных структурных состояниях: *a* – гранулированное состояние ММТ; *b* – диспергированное состояние ММТ

Fig. 4. Frequency dependences of impedance for PVA : MMT membranes in different microstructural states: *a* – granular state MMT; *b* – dispersed state MMT

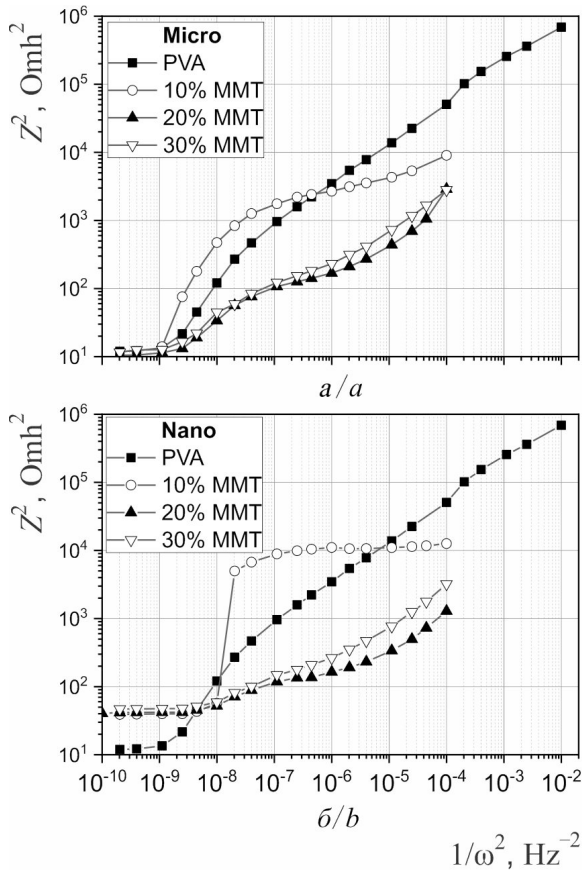


Рис. 5. Логарифмическое представление частотных зависимостей на рис. 4, перестроенных в координатах  $Z^2 - 1/\omega^2$  для мембран ПВС : ММТ в разных структурных состояниях:  $a$  – гранулированное состояние ММТ;  $b$  – диспергированное состояние ММТ

Fig. 5. Logarithmic representation of frequency dependences presented in Fig. 4 plotted in  $Z^2$  vs.  $1/\omega^2$  coordinates of the impedance for PVA : MMT membranes in different microstructural states:  $a$  – granular state MMT;  $b$  – dispersed state MMT

представлении неравномерно распределенные точки на очень большом интервале не дают возможности видеть всю картину в целом и выделять на ней линейные участки.

### Дифференциальные представления

Численное дифференцирование кривых рис. 5 и пересчет по формулам (7) дает действительную и мнимую части импеданса, представленные как функции частоты на рис. 6.

Поведение действительной части импеданса, как показывают два нижних модельных графика на рис. 2, малоинформативно, в то время как мнимая часть должна давать пик или пики, из которых можно найти характеристические частоты ячейки и по ним оценить омические сопротивления  $R_i = 1/\omega C_i$ . Однако на практике, как видно на рис. 6, лишь мембраны ПВС + 10%ММТ демонстрируют четко выраженные пики, тогда как остальные электролиты либо не обнаруживают пиков вообще, либо демонстрируют слабо выраженные размытые возвышения.

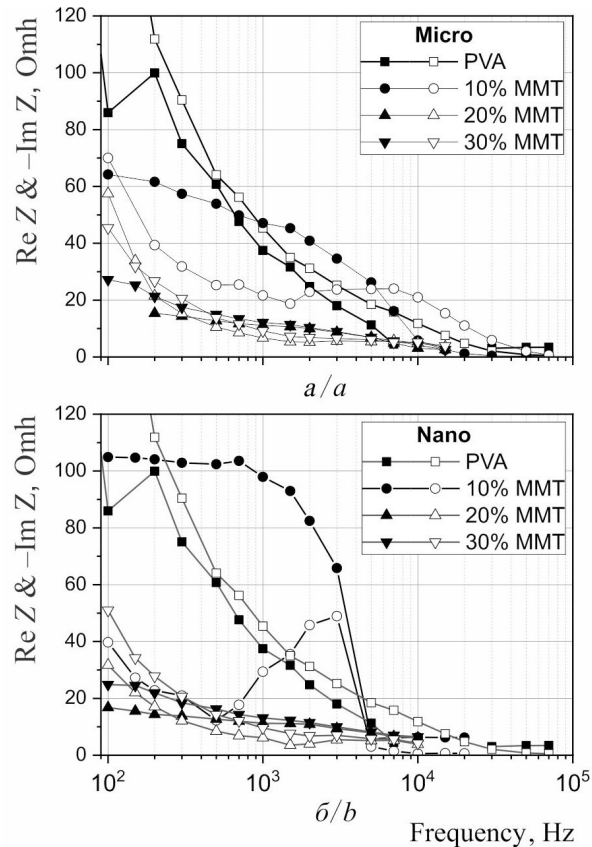


Рис. 6. Действительная (черные значки) и мнимая (белые значки) части импеданса, полученные дифференцированием и пересчетом по (7) для мембран ПВС : ММТ в разных структурных состояниях:  $a$  – гранулированное состояние ММТ;  $b$  – диспергированное состояние ММТ

Fig. 6. Real (black symbols) and imaginary (white symbols) parts of the impedance derived by differentiation and calculation using Eq. (7) of the impedance for PVA : MMT membranes in different microstructural states:  $a$  – granular state MMT;  $b$  – dispersed state MMT

Результаты расчета угла сдвига фазы  $\varphi$  по формуле (5), соответствующего углу диэлектрических потерь, приведены на рис. 7. Больших пиков на всех кривых не наблюдается, поскольку они, вероятно, находятся на более высоких частотах, и в целом сдвиг фазы можно считать практически постоянным и равным примерно  $5 \div 8^\circ$ .

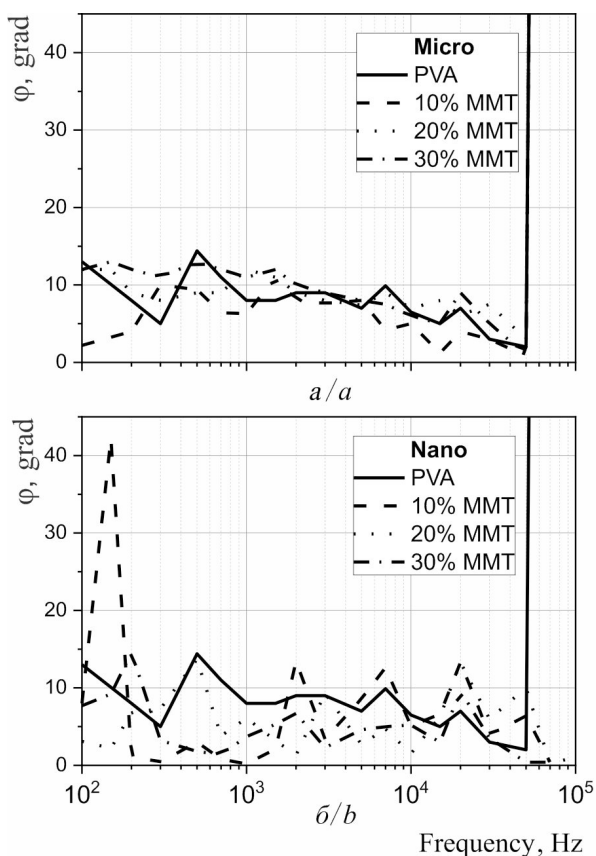


Рис. 7. Расчетный по формулам (5), (8) угол сдвига фазы (диэлектрических потерь) как функция частоты для мембран ПВС : ММТ в разных структурных состояниях:  $a$  – гранулированное состояние ММТ;  $b$  – диспергированное состояние ММТ

Fig. 7. Phase shift angle (or dielectric loss angle) calculated using Eqs. (5), (8) as a function of frequency of the impedance for PVA : MMT membranes in different microstructural states:  $a$  – granular state MMT;  $b$  – dispersed state MMT

### Диаграммы Найквиста

Построение диаграмм Найквиста по результатам дифференцирования частотной зависимости полного импеданса в представлении  $Z^2 - 1/\omega^2$  является основной целью

настоящей работы, так как именно такие диаграммы считаются самым информативным представлением результатов ЭИС, позволяя более или менее точно извлечь все доступные параметры с применением аппроксимации полуокружностями, как на рис. 3, или без нее. Расчетные диаграммы Найквиста приведены вместе с измеренными и аппроксимацией в первом приближении на рис. 8.

Как следует из рис. 8, годографы ЭИС и ДЭИС качественно подобны и дают количественно одинаковые результаты в отношении омического сопротивления. Таким образом, результаты ДЭИС не меняют выводов работ [12, 13] и не будут здесь обсуждаться в отношении механизмов протонной проводимости в исследуемых материалах. В то же время годографы ДЭИС лучше описываются полуокружностями, причем совершенно не нуждаются в введении каких-либо элементов постоянной фазы для уплощения этих полуокружностей.

### Емкость и диэлектрическая проницаемость

Из рис. 8 также следует, что ДЭИС дает значительно более высокие значения мнимой части импеданса  $\text{Im}Z$ , чем ЭИС, что соответствует более низким значениям емкости  $C$ . Тем не менее, как показано на рис. 9, даже эти более низкие значения достигают при низких частотах сотен микрофард на квадратный сантиметр.

Емкость плоского конденсатора, эквивалентного измерительной ячейке, можно рассчитать по формуле

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d}, \quad (9)$$

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м,  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость в случае вакуума ( $\epsilon = 1$ )  $C_0 = 15.66$  пФ.

Если площадь электродов  $S = 1.77$  см<sup>2</sup> и расстояние между ними (равно средней толщине мембраны)  $d = 100$  мкм, то нормированная на  $C_0$  величина емкости равна  $\epsilon$ .

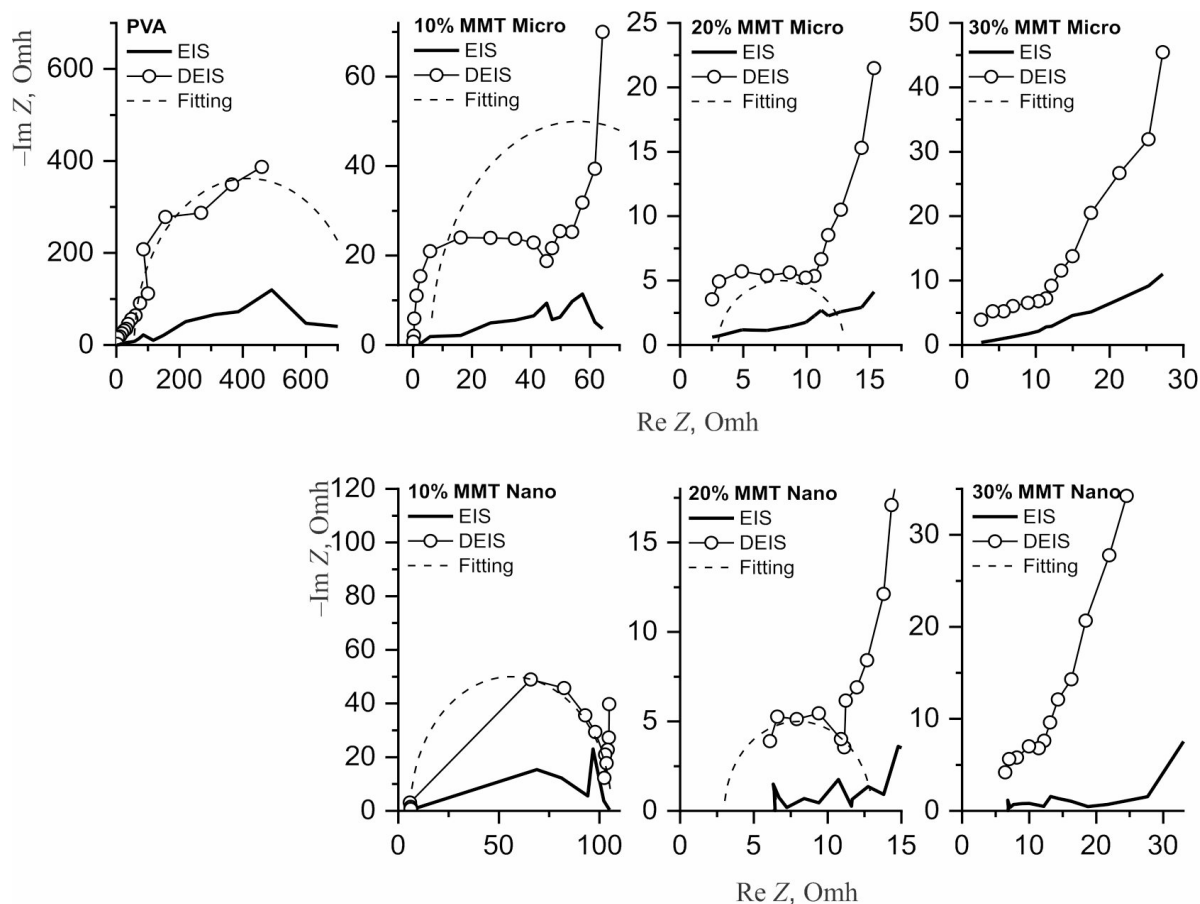


Рис. 8. Диаграммы Найквиста для мембран ПВС : ММТ, полученные методами ЭИС и ДЭИС  
 Fig. 8. Nyquist diagrams for PVA : MMT membranes plotted using EIS or DEIS data

Эти значения представлены теми же экспериментальными точками, относящимися к правой оси. Максимальные значения емкости и проницаемости наблюдаются у электролита ПВС + 20% ММТ «Nano» с наименьшим омическим сопротивлением (ср. рис. 8) и достигают 300 мкФ и  $2 \cdot 10^7$  единиц соответственно.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из вышеприведенных результатов, предлагаемый метод ДЭИС позволяет, используя любой работающий в диапазоне частот 100 Гц – 100 кГц генератор сигналов с фиксированной амплитудой, в том числе портативный DDS генератор, и мультиметр для измерения силы переменного тока в указанном диапазоне частот, получать частотную зависимость импеданса,

в том числе в полевых условиях, и обрабатывать ее на компьютере с использованием подходящего программного обеспечения и приведенных в данной работе формул с построением любых желаемых характеристик и определением важнейших электрохимических параметров любых материалов или объектов.

Устранение необходимости в измерении сдвига фазы не только делает методику доступной для более широкого круга пользователей, но и позволяет использовать ее как основу для разработки портативных приборов со встроенным дифференцированием, пересчетом и автоматической разверткой по частоте для вывода на дисплей готовых электрохимических спектров. Такие приборы могут найти применение при неразрушающем контроле металлоконструкций, диагностике биологических и ме-

дицинских объектов, в том числе *in situ*, определении состава жидких и газообразных сред, проверке состояния полупроводниковых приборов, включая фотоэлектрические, и электрохимических устройств и т. д.

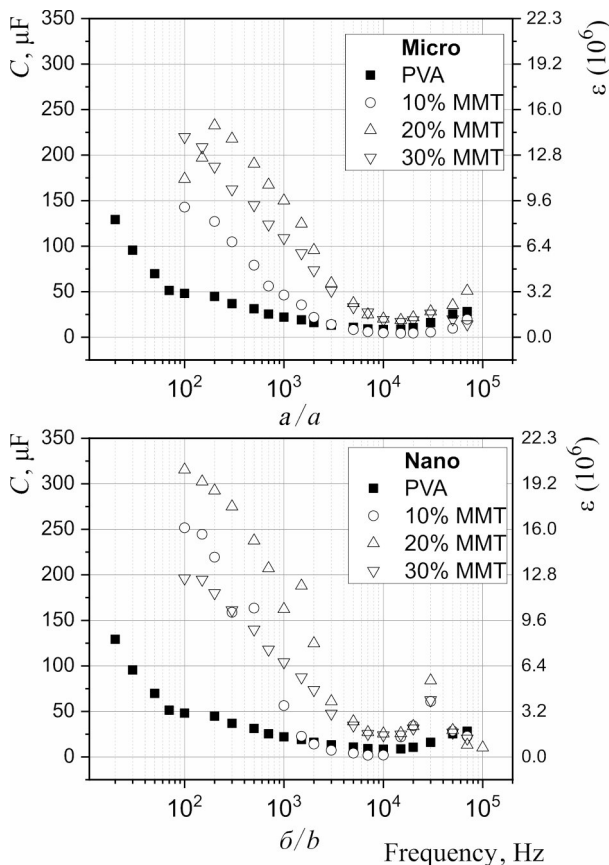


Рис. 9. Емкость  $C$  измерительной ячейки и относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  электролитов ПВС : ММТ по данным ДЭИС в разных структурных состояниях:  $a$  – гранулированное состояние ММТ;  $b$  – диспергированное состояние ММТ

Fig. 9. Capacitance  $C$  of the tested cell and relative dielectric capacitance  $\epsilon$  of PVA electrolytes : MMT derived from DEIS in different microstructural states:  $a$  – granular state MMT;  $b$  – dispersed state MMT

Значительный интерес представляет также тот факт, что исключение фазометрии позволяет описывать годографы простыми полуокружностями без СРЕ. Из этого следует, что повсеместно наблюдаемые искажения годографов связаны не с какими-либо особенностями структуры материала, а с аппаратными ограничениями фазометров в применении к электрохимическим ячейкам.

Физическая сущность этих ограничений заключается, по-видимому, в том, что приборы или интегральные схемы, разработанные для контроля электронных процессов, пытаются использовать для измерения процессов в ионных проводниках. Все фазометры неявно основаны на не обоснованном, но достаточно хорошо выполняющемся в электронных приборах предположении, согласно которому резистивные компоненты электрических цепей не вызывают задержки или опережения тока относительно напряжения, в то время как емкостные компоненты создают опережение, а индуктивные – задержку тока. Таким образом, технически измерение фазы сводится к измерению времени отставания или опережения переменного тока относительно напряжения.

Однако в ионных приборах ввиду малой скорости движения ионов по сравнению с электронами, а также конечной скорости электрон-ионного обмена ток через чисто резистивные ионные приборы может существенно отставать от напряжения, т. е. вести себя подобно индуктивности. В результате суммарный сдвиг фазы уменьшается, оставаясь обычно в целом емкостным, что проявляется в уменьшенных по сравнению с чисто емкостными значениях отрицательной мнимой части импеданса, т. е. в уплощенных годографах, что и трактуется как элемент постоянной фазы.

Из вышеизложенного следует, что искажение полуокружностей должно быть тем сильнее, чем меньше скорость движения ионов, т. е. ионная проводимость. В электролитах с высокой ионной проводимостью СРЕ должны быть практически незаметными.

Важным результатом настоящей работы являются полученные высокие значения диэлектрической проницаемости исследуемых электролитов, обеспечивающие большую удельную емкость конденсаторов на их основе. Как было показано выше, эти параметры увеличиваются с ростом ионной проводимости. Поэтому дальнейшее совершен-

ствование полимерных электролитов позволило бы создать не только топливные ячейки и электролизеры, но и суперконденсаторы, способные накапливать и быстро высвободить большое количество энергии.

## ВЫВОДЫ

1. Предложен способ извлечения стандартных данных ЭИС, таких как диаграммы Боде, Найквиста и других, из частотной зависимости полного импеданса без измерения фазы путем численного дифференцирования указанной зависимости в квадратичных координатах и приведения результатов дифференцирования к желаемому виду. В этой связи предложенный способ назван дифференциальной электрохимической импедансной спектроскопией (ДЭИС).

2. Выполнена экспериментальная проверка предложенного способа на примере опубликованных ранее данных по протонным мембранам на основе химически сшитого поливинилового спирта (ПВС) с протонным донором в виде сульфатированного монтмориллонита (ММТ) в гранулированном («Micro») или диспергированном («Nano») состоянии. Показано, что ДЭИС, не меняя полученных стандартной ЭИС результатов по омической проводимости мембран, легче и с большей точностью описывается классическими полуокружностями.

3. Полученные в работе значения диэлектрической проницаемости при низких частотах чрезвычайно высоки, что позволяет разрабатывать на основе высокопроводящих полимерных протонных электролитов конденсаторы с высокой удельной емкостью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications / ed. by E. Barsoukov, J. R. Macdonald. 2nd ed. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons Inc., 2005. 595 p. <https://www.doi.org/10.1002/0471716243>
2. Di Noto V., Piga M., Giffin G. A., Pace G. Broadband electric spectroscopy of proton conducting SPEEK membranes // J. Membrane Sci. 2012. Vol. 390–391. P. 58–67. <https://www.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.049>
3. Touhami S., Mainka J., Dillet J., Ait Hammou Taleb S., Lottin O. Transmission line impedance models considering oxygen transport limitations in polymer electrolyte membrane fuel cells // J. Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166, iss. 15. P. F1209–F1217. <https://www.doi.org/10.1149/2.0891915jes>
4. Krukiewicz K. Electrochemical impedance spectroscopy as a versatile tool for the characterization of neural tissue : A mini review // Electrochem. Comm. 2020. Vol. 116. Article 106742. <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106742>
5. Jocsak I., Vegvari G., Vozary E. Electrical impedance measurement on plants : A review with some insights to other fields // Theor. Exp. Plant Physiol. 2019. Vol. 31, iss. 3. P. 359–375. <https://www.doi.org/10.1007/s40626-019-00152-y>
6. Chang B.-Y., Park S.-M. Electrochemical impedance spectroscopy // Annual Review of Analytical Chemistry. 2010. Vol. 3. P. 207–229. <https://www.doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>
7. Balasubramani V., Chandreleka S., Subba Rao T., Sasikumar R., Kuppusamy M. R., Sridhar T. M. Review – Recent advances in electrochemical impedance spectroscopy based toxic gas sensors using semiconducting metal oxides // J. Electrochem. Soc. 2020. Vol. 167, iss. 3. Article 037572. 17 p. <https://www.doi.org/10.1149/1945-7111/ab77a0>
8. Anderson E. L., Bühlmann P. Electrochemical impedance spectroscopy of ion-selective membranes : Artifacts in two-, three-, and four-electrode measurements // Anal. Chem. 2016. Vol. 88, iss. 19. P. 9738–9745. <https://www.doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02641>
9. Jorcin J.-B., Orazem M. E., Pebere N., Tribollet B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2006. Vol. 51, iss. 8–9. P. 1473–1479. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>
10. Wong C. Y., Wong W. Y., Loh K. S., Daud W. R. W., Lim K. L., Khalid M., Walvekar R. Development of poly(vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application : A review // Polymer Reviews. 2020. Vol. 60, iss. 1. P. 171–202. <https://www.doi.org/10.1080/15583724.2019.1641514>
11. Altaf F., Gill R., Batoool R., Drexler M., Alamgir F., Abbas G., Jacob K. Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application // European Polymer J. 2019.



Vol. 110. P. 155–167. <https://www.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.027>

12. Прохоров И. Ю. Роль структурных состояний ионных доноров в протонпроводящих мембранах на основе поливинилового спирта // Электрохимическая энергетика. 2017. Т. 17, № 2. С. 89–98. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-89-98>

13. Прохоров И. Ю. Механизмы протонной проводимости в высокоизбирательных мембранах

с гранулированным донором // Электрохимическая энергетика. 2017. Т. 17, № 3. С. 159–169. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-159-169>

14. Емельянова Ю. В., Морозова М. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С. Импедансная спектроскопия : теория и применение : учеб. пособие / под общ. ред. Е. С. Буяновой. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. 156 с.

## REFERENCES

1. Barsoukov E., Macdonald J. R., eds. Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications. 2nd ed. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons Inc., 2005. 595 p. <https://www.doi.org/10.1002/0471716243>

2. Di Noto V., Piga M., Giffin G. A., Pace G. Broadband electric spectroscopy of proton conducting SPEEK membranes. *J. Membrane Sci.*, 2012, vol. 390–391, pp. 58–67. <https://www.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.049>

3. Touhami S., Mainka J., Dillet J., Ait Hammou Taleb S., Lottin O. Transmission line impedance models considering oxygen transport limitations in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, iss. 15, pp. F1209–F1217. <https://www.doi.org/10.1149/2.0891915jes>

4. Krukiewicz K. Electrochemical impedance spectroscopy as a versatile tool for the characterization of neural tissue : A mini review. *Electrochem. Comm.*, 2020, vol. 116, article 106742. <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106742>

5. Jocsak I., Vegvari G., Vozary E. Electrical impedance measurement on plants : A review with some insights to other fields. *Theor. Exp. Plant Physiol.*, 2019, vol. 31, iss. 3, pp. 359–375. <https://www.doi.org/10.1007/s40626-019-00152-y>

6. Chang B.-Y., Park S.-M. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 3, pp. 207–229. <https://www.doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>

7. Balasubramani V., Chandrleka S., Subba Rao T., Sasikumar R., Kuppusamy M. R., Sridhar T. M. Review – Recent advances in electrochemical impedance spectroscopy based toxic gas sensors using semiconducting metal oxides. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, iss. 3, article 037572. 17 p. <https://www.doi.org/10.1149/1945-7111/ab77a0>

8. Anderson E. L., Bühlmann P. Electrochemical impedance spectroscopy of ion-selective membranes : Artifacts in two-, three-, and four-electrode measurements. *Anal. Chem.*, 2016, vol. 88, iss. 19,

pp. 9738–9745. <https://www.doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02641>

9. Jorcin J.-B., Orazem M. E., Pebere N., Tribollet B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, iss. 8–9, pp. 1473–1479. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>

10. Wong C. Y., Wong W. Y., Loh K. S., Daud W. R. W., Lim K. L., Khalid M., Walvekar R. Development of poly(vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application : A review. *Polymer Reviews*, 2020, vol. 60, iss. 1, pp. 171–202. <https://www.doi.org/10.1080/15583724.2019.1641514>

11. Altaf F., Gill R., Batoool R., Drexler M., Alamgir F., Abbas G., Jacob K. Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application. *European Polymer J.*, 2019, vol. 110, pp. 155–167. <https://www.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.027>

12. Prokhorov I. Yu. Role of ionic donor's structural state in polyvinyl alcohol based proton conducting membranes // *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical Energetics], 2017, vol. 17, iss. 2, pp. 89–98 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-89-98>

13. Prokhorov I. Yu. Mechanisms of proton conduction in highly selective membranes with granulated protonic donor // *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical Energetics], 2017, vol. 17, iss. 3, pp. 159–169 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-159-169>

14. Emelyanova Y. V., Morozova M. V., Mikhailovskaya Z. A., Buyanova E. S. *Impedansnaya spektroskopiya : teoriya i primeneniye : ucheb. posobie. Pod obshch. red. E. S. Buyanovoi* [Impedance Spectroscopy : Theory and Applications. Total ed. E. S. Buyanova]. Ekaterinburg, Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta, 2017. 156 p.

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 32–48

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 32–48

Научная статья

УДК 541.135

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-32-48>

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА ТИТАНЕ, ПРИ КАТОДНОЙ ОБРАБОТКЕ В ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ ФОСФАТ-МОЛИБДАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

**С. С. Попова<sup>1</sup>, Хуссейн Али Хуссейн<sup>2✉</sup>, Л. Н. Ольшанская<sup>2</sup>, С. В. Арзамасцев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.*

*413100, г. Энгельс, Саратовская обл., Площадь Свободы, д. 17*

<sup>2</sup>*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77*

**Попова Светлана Степановна**, доктор химических наук, профессор, [tep@techn.sstu.ru](mailto:tep@techn.sstu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-7877-671X>

**Хуссейн Али Хуссейн**<sup>✉</sup> – аспирант, [husein-2010@mail.ru](mailto:husein-2010@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0395-3256>

**Ольшанская Любовь Николаевна** – доктор химических наук, профессор, [ecos123@mail.ru](mailto:ecos123@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8449-9368>

**Арзамасцев Сергей Владимирович** – доктор технических наук, доцент, [bort740@mail.ru](mailto:bort740@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7752-6703>

**Аннотация.** Установлено, что при катодной обработке титана в водно-диметилсульфоксидных растворах молибдата натрия, содержащих фосфорную кислоту, при потенциале катодного внедрения натрия ( $E_k = -2.6$  В) в потенциостатическом режиме состав формирующегося на поверхности электрода слоя зависит не только от состава раствора, но и от объемного соотношения водного раствора электролита и органического растворителя (диметилсульфоксида).

**Ключевые слова:** титан, диметилсульфоксид, фосфорная кислота, хитозан, катодное внедрение, аккумулятор водорода

**Для цитирования:** Попова С. С., Хуссейн Али Хуссейн, Ольшанская Л. Н., Арзамасцев С. В. Элементный состав поверхностных слоев, формирующихся на титане, при катодной обработке в хитозансодержащих водно-диметилсульфоксидных растворах фосфат-молибдатного электролита // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 32–48. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-32-48>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-32-48>

**Elemental composition of the surface layers formed on titanium at the cathodic treatment in chitosan-containing aqueous-dimethyl sulfoxide solutions of phosphate-molybdate electrolyte**

**S. S. Popova<sup>1</sup>, Hussein Ali Hussein<sup>2✉</sup>, L. N. Olshanskaya<sup>2</sup>, S. V. Arzamastsev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
17 Liberty Place, 413100 Engels, Russia*

<sup>2</sup>*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Polytechnicheskaya St., 410054 Saratov, Russia*

**Svetlana S. Popova**, [tep@techn.sstu.ru](mailto:tep@techn.sstu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-7877-671X>

**Hussein Ali Hussein**, [husein2010@mail.ru](mailto:husein2010@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0395-3256>

**Lyubov' N. Olshanskaya**, [ecos123@mail.ru](mailto:ecos123@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8449-9368>

**Sergei V. Arzamastsev**, [bort740@mail.ru](mailto:bort740@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7752-6703>

**Abstract.** It was established that at the cathodic treatment of titanium in aqueous dimethyl sulfoxide solutions of sodium molybdate, containing phosphoric acid, at the potential of the cathodic incorporation of sodium ( $E_c = -2.6$  V) in the potentiostatic mode, the composition formed on the electrode surface layer depended not only on the composition of the solution, but also on the volume ratio of the aqueous electrolyte solution and the organic solvent (dimethyl sulfoxide).

**Keywords:** titanium, dimethyl sulfoxide, phosphoric acid, chitosan, cathodic incorporation

**For citation:** Popova S. S., Hussein Ali Hussein, Olshanskaya L. N., Arzamastsev S. V. Elemental composition of the surface layers formed on titanium at the cathodic treatment in chitosan-containing aqueous-dimethyl sulfoxide solutions of phosphate-molybdate electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 32–48 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-32-48>

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

## ВВЕДЕНИЕ

О возрастающей роли электрохимии в получении водородных источников энергии ученые говорят уже не одно столетие. Это связано с одним из неоспоримых достоинств водорода, таким как образование воды – при сгорании его в атмосфере нет опасности её загрязнения. Кроме того, сам водород можно получать из воды, запасы которой на Земле практически неисчерпаемы. Таким образом, на первый план выступают такие проблемы, как получение водорода, его хранение, транспортировка и использование, а также поиск снижения затрат на создание материалов и оборудования для хранения и транспортировки водорода [1–4]. Наиболее привлекательны в этом плане комбинированные системы получения и хранения водорода, основанные на использовании водородгенерирующих сплавов, позволяющих обеспечивать высокую компактность, безопасность и более низкие энергозатраты [1]. Появляется возможность воздействия на кинетику генерирования и сорбции водорода через изменение концентрации дефектов в структуре металла и (или) сплава за счет электрической, оптической, механической и других видов энергии, из которых наиболее приемлема электрическая. Это позволяет решить проблемы использования разрабатываемого материала в качестве генератора водорода и «контейнера» для его хранения [3]. И хотя производство электрической энергии из тепловой или атомной ограничено степенью превращения, которая согласно термодинами-

ческим законам не превышает 50–40%, эта проблема не является неразрешимой: увеличение степени превращения электрической энергии в «энергию водорода» возможно путем электролитической обработки материала [4–7], например по методу катодного внедрения [8–10] в потенциостатическом режиме. Этот эффект электрохимического механизма обработки можно успешно использовать для создания «аккумуляторов водорода» многократного использования.

В отличие от гидридов Li, Al и Mg гидриды переходных металлов III–V групп Периодической таблицы легко выделяют водород при нагревании и поглощают при охлаждении [11]. Такие гидриды весьма перспективны как аккумулирующие устройства многократного действия (табл. 1) [1, 2].

Исследование системы молибден – водород методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции при комнатной температуре и давлении водорода до 30 ГПа показало [12], что при давлении ~4 ГПа происходит фазовое превращение молибдена с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой в гидрид  $MoH_x$  с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой. При увеличении давления водорода до 15 ГПа соотношение (H/Mo) равно 1.35 и далее не меняется. Циклическое изменение давления от высоких значений в сторону низких и обратно сопровождается обратимым изменением параметров решетки гидрида молибдена. При  $P_{H_2} < 1$  ГПа гидрид молибдена переходит в объемно-центрированную кубическую фазу. При выборе гидридообразующих материалов необходимо

Таблица 1 / Table 1

Содержание водорода в ряде «аккумуляторов водорода»  
The hydrogen content in a number of “hydrogen accumulation”

Вещество	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание водорода		
		% вес	г/см <sup>3</sup>	$N_H \cdot 10^{-22}$ атом/см <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> , газ (1 атм, 20°C)	$0.89 \cdot 10^{-4}$	100	$0.89 \cdot 10^{-4}$	$5.32 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub> O	1.0	11.2	0.112	5.88
LiH	0.776	12.7	0.098	4.80
MgH <sub>2</sub>	1.42	7.66	0.109	6.49
AlH <sub>3</sub>	1.32	10.1	0.133	7.95
LiAlH <sub>4</sub>	1.04	10.6	0.11	6.3
TiH <sub>2</sub>	3.78	4.0	0.15	9.1
LaNi <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	6.22	1.60	0.10	6.0

учитывать и требования экономического характера – относительно низкую стоимость гидридов и достаточно развитое производство гидрируемого металла. В этой связи большой интерес представляют многокомпонентные гидридообразующие системы на основе бинарных гидридов металлов VI–VIII групп, в кристаллических решетках которых ионы водорода располагаются в октаэдрических междоузлиях. Они проявляют свойства типичных металлических веществ: водород ведет себя подобно металлу – отдает электрон в зону металла (~0.5 электрона/атом H) [11].

В отличие от гидрида титана TiH<sub>x</sub> с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой ( $P_{H_2} = 1$  атм) сплав титана с молибденом Mo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub> с ОЦК решеткой при насыщении водородом ( $P_{H_2} = 1$  атм) переходит в гидрид с ОЦК решеткой. Согласно данным ЯМР спектроскопии для ГЦК решетки сплава Mo<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>H<sub>x</sub> реализуются 5 типов тетраэдрических [Mo<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>] и семь октаэдрических [Mo<sub>x</sub>Ti<sub>6-x</sub>] огранок водорода с максимальным содержанием [Mo<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>] и [Mo<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>], для которых характерно обратимое перераспределение водорода [12].

Цель настоящей работы – исследование влияния электрохимического модифицирования поверхности титанового электрода в водно-органическом растворе молибда-

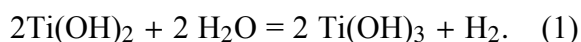
та натрия, содержащем фосфорную кислоту и хитозан при потенциалах катодного внедрения натрия на процесс гидридообразования.

#### ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Титан отличается от большинства металлов способностью растворять кислород в значительных количествах и образовывать упорядоченные фазы Ti<sub>6</sub>O, Ti<sub>3</sub>O и Ti<sub>2</sub>O (в области низких температур) [13]. В конденсированном состоянии для титана идентифицированы соединения TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO. Монооксид титана имеет широкую область гомогенности. Кроме того, известны так называемые фазы Магнели состава Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub>...), в которых *n* может иметь значение вплоть до 100 [11, 13]. Оксид Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> при низких температурах метастабилен. Интересно, что при комнатной температуре над системой Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>–Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> давление  $P_{TiO}$  выше давления насыщенного пара TiO. Что касается TiO<sub>2</sub>, то в модификации анатаза он метастабилен, переход его в рутил характеризуется малым изменением энергии ( $\Delta G_{298} = -3800 + 0.07T$  Дж/моль) и может быть затруднен активационным кинетическим барьером [3]. В отличие от кристаллов TiO<sub>2</sub> с ромбической решеткой брукита тетрагональные кри-

сталлы рутила и анатаза построены так, что каждый ион  $Ti^{4+}$  окружен 6 ионами  $O^{2-}$ , образующими октаэдр, а каждый ион  $O^{2-}$  окружен тремя ионами  $Ti^{4+}$ . Двойные оксиды титана (титан – в октаэдрической координации) образуют бесконечную сетку-каркас с составом  $[TiO_3]_n$  [11].

Титан «выделяет» водород из воды при кипячении ( $Ti + 4H_2O = H_4TiO_4 + 2H_2$ ) и переходит в титановую кислоту  $H_4TiO_4$ , которая известна также в метаформе ( $H_2TiO_3$ ) или в виде  $\beta$ -титановой кислоты  $TiO_2 \cdot nH_2O$ ; легко образует соли со щелочными и щелочно-земельными металлами ( $Me_4^I TiO_4$ ,  $Me_2^I TiO_3$ ,  $Me^{II} TiO_3$ ). Гидроокись титана окисляется водой с выделением водорода:



Катионы  $Ti^{3+}$  – сильный восстановитель:  $E^\circ_{Ti^{3+}/Ti^{4+}} = -0.04$  В (по водородной шкале). При химическом модифицировании  $Ti$  в растворах, содержащих фосфорную кислоту и соли натрия, образуется соединение состава  $Ti(OH)_{1,2}(HPO_4)_{1,4} \cdot nH_2O$ , происходит активное замещение ионов  $H^+$  на  $Na^+$  и значительное уменьшение рН [14]. Внедрение щелочного металла в структуру модифицированного материала изменяет его поверхностные свойства – уменьшается диаметр пор за счет появления узких мезопор, увеличивается удельная поверхность и общий объем пор. Сорбционная способность сильно зависит от степени кристалличности и практически остается в тех же

пределах после насыщения катионами  $Na^+$  (табл. 2) [14].

Помимо титанатов щелочных ( $Me_4^I TiO_4$ ) и щелочноземельных металлов ( $Me_2^I TiO_3$ ) для титана характерно образование гетерополикислот  $H_4[TiMo_{12}O_{40}]$  (производных  $H_4TiO_4$ ) [11].

В последнее время возрос интерес к неорганическим гетероядерным соединениям, в основе пористой структуры которых лежит тетраэдрический фосфатный каркас, способный захватывать в свои полости катионы. Перенос катионов по каналам таких структур с большой скоростью возможен, если ширина кристаллографического канала больше удвоенной суммы радиусов подвижного катиона и кислорода. Более того, катионную проводимость можно существенно увеличить, варьируя параметры решетки за счет гетеровалентных замещений в подрешетках как щелочного металла, так и фосфора:  $K_{3-x}P_{1-x}E_xO_4$  и  $K_{34x}E_xPO_4$  [14–18].

При введении в подрешетку фосфора катиона  $E^{6+}$  электропроводность во всех исследованных системах возрастает и тем значительнее, чем выше содержание  $E^{6+}$ . Причиной увеличения ионной проводимости в твердых растворах  $Me_3PO_4$  ( $Me: Na...Cs$ ) при гетеровалентных замещениях является образование вакантных мест в подрешетке щелочного металла [18].

Обобщая рассмотренные данные можно ожидать значительного увеличения водород-аккумулирующего эффекта титана при катодной обработке его в электролите выбранного состава.

Таблица 2 / Table 2

Сорбционная способность фосфата титана  $Ti(OH)_{1,2}(HPO_4)_{1,4} \cdot nH_2O$  [M] при различных кристаллических формах [14]

Sorption capacity of titanium phosphate  $Ti(OH)_{1,2}(HPO_4)_{1,4} \cdot nH_2O$  [M] at different crystalline forms [14]

Образец	Сорбционная способность					
	аморфного		полукристаллического		кристаллического	
	A, мг/г	S, %	A, мг/г	S, %	A, мг/г	S, %
Исходный	25.8	29.1	34.1	38.8	66.4	75.1
После обработки в NaCl	26.5	29.9	34.6	39.2	67.4	76.5

Канальное (туннельное) строение оксида должно способствовать сорбции или внедрению частиц различной природы, в том числе анионов. Природа аниона, его структурный тип оказывают значительное влияние на адгезию выделяющегося металла с окисленной поверхностью металла основы. Фосфат-ионы имеют искаженную тетраэдрическую форму структурной ячейки – это обуславливает высокую способность их к деформации и поляризации и, соответственно, высокую степень химической адгезии электроосаждаемого металла [11]. В случае молибдат-ионов этот эффект усиливается вследствие их ярко выраженной способности к поликонденсации в кислой среде: в разбавленных растворах обнаружены полианионы  $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ,  $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ; в концентрированных их полимерная цепь может увеличиваться за счет встраивания в нее новых молекул  $\text{MoO}_3$  [11, 13, 16, 17].

При подкислении смеси двух простых солей, например  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ , или при смешивании кислот этих солей (взятых в определенных соотношениях) можно получить наиболее многочисленные и устойчивые гетерополисоединения ряда 12, 11, 8,  $8^{1/2}$ , 6, 5, 3,  $2^{1/2}$ .

Наблюдаемое при катодной поляризации некоторое увеличение адсорбируемости ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  может быть вызвано переориентацией этих анионов водородными атомами к поверхности металла:  $(\text{HO})_2\text{PO}_2^-$  могут адсорбироваться или через атомы водорода или через атомы кислорода [11, 19, 20]. В зависимости от соотношения (Z) концентраций  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $C_{\text{H}^+}$ ) и молибдат-ионов ( $C_{\text{Mo}}$ )  $C_{\text{H}^+}/C_{\text{Mo}}$  в растворе могут присутствовать различные формы полимолибдат-анионов:  $[(\text{MoO}_3)_n \cdot \text{MoO}_4]^{2n-}$  вплоть до  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$ .

Таким образом, при обработке титана и его сплавов в подкисленных растворах однократнозамещенных фосфатов, освобождающиеся вследствие гидролиза молекулы фосфорной кислоты становятся дополнительным источником ионов водорода, электровосстановление которых приводит к повышению pH раствора и выпадению на поверхности

раздела металл/раствор вторичных и третичных фосфатов, способствующих образованию осадков гетероядерной полимерной структуры, облегчающей перенос катионов в зону реакции гидридообразования. Большую роль при этом играет количество поверхностных вакансий и дефектов структуры.

Полимолибдат-анионы способны внедряться в полимерные пленки хитозана [17] и оказывать каталитическое действие на их рост и их редокс-емкость. При этом редокс-потенциал высокообратим, что позволяет использовать такие композиты в качестве электродного материала для ХИТ. Благодаря способности образовывать с фосфорной кислотой нековалентные комплексы хитозан может улучшить защитные свойства формирующегося поверхностного слоя и сорбционные свойства материала [21, 22]. Само появление его в растворе электролита значительно увеличивает не только его протонную проводимость, но и энергетические характеристики системы.

При степени дезацетилирования (сд)  $50 < \text{сд} < 80\%$  дополнительный вклад в межмолекулярные взаимодействия вносят водородные связи, образующиеся с участием ацетамидных групп хитозана.

Таким образом, выбор титана, молибдат-анионов в виде  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , фосфорной кислоты и хитозана в качестве объектов исследования позволяет предположить, что образующиеся при катодной обработке титана в водных растворах электролита состава ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{хитозан}$ ) при потенциалах внедрения натрия поверхностные слои должны обеспечить обратимое протекание процесса сорбции водорода, необходимую емкость и защитную стойкость «контейнера».

Для исследования кинетики и механизма процесса электрохимического накопления водорода в модифицированном Ti электроде, был использован водно-органический раствор электролита указанного выше состава на основе смеси воды и диметилсульфоксида [23, 24]. В этом случае вода

наряду с фосфорной кислотой является источником ионов водорода.

Выбор диметилсульфоксида (ДМСО) в качестве апротонного органического растворителя обусловлен тем, что он обладает наиболее высоким донорным числом ( $DN = 29.8$ ), достаточно высокой вязкостью ( $\eta = 2.47$  сП), диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 47.6$ ) и среди других апротонных органических растворителей проводимостью ( $3.7 \cdot 10^{-8}$  см/см). Этот экологически чистый растворитель содержится в живых существах, используется в медицине и, что очень важно, обеспечивает наиболее высокий катодный ток (в два раза выше, чем пропиленкарбонат) на оксидсодержащих электродах [25–27]. ДМСО, подобно воде, подвергается автопротолизу, это должно оказывать значительное влияние на процессы сольватации и комплексообразования в растворе и на перенос ионов в зону реакции на границе электрод-раствор электролита. Катионы, образующиеся в процессе самодиссоциации растворителей, ведут себя по отношению к сильным кислотам (в частности, к фосфорной кислоте) как основания. Равновесие, устанавливающееся в процессе самодиссоциации растворителя, характеризуется константой автопротолиза ( $pK_S = -\lg K_S = -1.8$ ) [20–28]. Молекулярный объем ДМСО в  $\sim 3$  раза меньше по сравнению с водой,  $W_S = 0.0178$  см<sup>3</sup>, энергия электронного перехода  $E_t = 45.0$  (для H<sub>2</sub>O  $E_t = 63.0$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рабочие электроды из титана (ГОСТ 16071-72) в виде пластин толщиной 100 мкм с площадью рабочей поверхности 1 см<sup>2</sup> предварительно полировали влажным стеклянным порошком двойной декантации (или мелкозернистой наждачной бумагой), промывали бидистиллированной водой и сушили в вакуумном сушильном шкафу. Непосредственно перед опытом электроды ополаскивали в рабочем растворе и помещали в трехэлектродную электролитическую ячейку. Противоеlectродом служила пластина из стеклоуглерода ( $S \approx 10$  см<sup>2</sup>). До и

после катодной поляризации в растворе заданного состава регистрировали бестоковый потенциал Тi электрода в течение 300 с до установления стационарного, не меняющегося во времени значения потенциала (рис. 1).

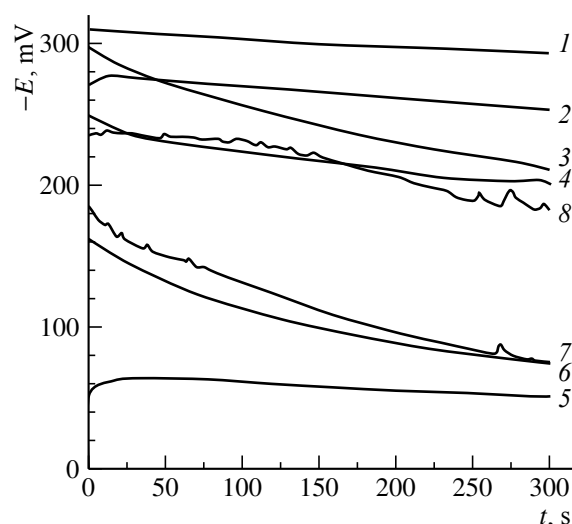


Рис. 1. Бестоковые хронопотенциограммы ( $E_{б/т}, t$ ) для Тi электрода до катодной обработки в содержащих хитозан водно-диметилсульфоксидных растворах электролита состава Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (0.01M) + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M) + хитозан (4 г/л,  $t_{диспер} = 40$  мин) при различных объёмных соотношениях ( $V_{вз}/V_{дмсо}$ ): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 3/7, 7 – 2/8, 8 – 1/9.

Fig. 1. Currentless chronopotentiograms ( $E_{c/t}, t$ ) for Ti electrode before cathode treatment of Ti in chitosan containing aqueous-dimethyl sulfoxide solutions of electrolyte having the composition of Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (0.01) M + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M) + chitosan (4 g/l,  $t_{grind} = 40$  min) at various volume ratios ( $V_{aq,e}/V_{dmsO}$ ): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 3/7, 7 – 2/8, 8 – 1/9

В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ( $E_{хсэ} = -0.224$  В) [29]. Электрохимические измерения производили на потенциостате марки Р-8S (ООО «Элинс», Россия), снабженном специальной программой для записи и обработки результатов измерений. Поляризацию рабочих электродов осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале  $-2.6$  В (относительно хлорсеребряного электрода). Число параллельных опытов составляло от 3 до 6 повторов. Для построения графиков использовали среднестатистические значения измерений.

Масс-спектрометрический анализ образцов (рис. 2) проводили с помощью установки Научно-исследовательского института механики и физики Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, которая включала масс-спектрометр МИ-1305 и универсальную приставку с ионной пушкой плазменного источника положительных ионов рабочего газа (аргона) с энергией до 10 кэВ с минимальным диаметром пучка на мишени 10 мм и углом падения пучка к поверхности исследуемого образца 30°.

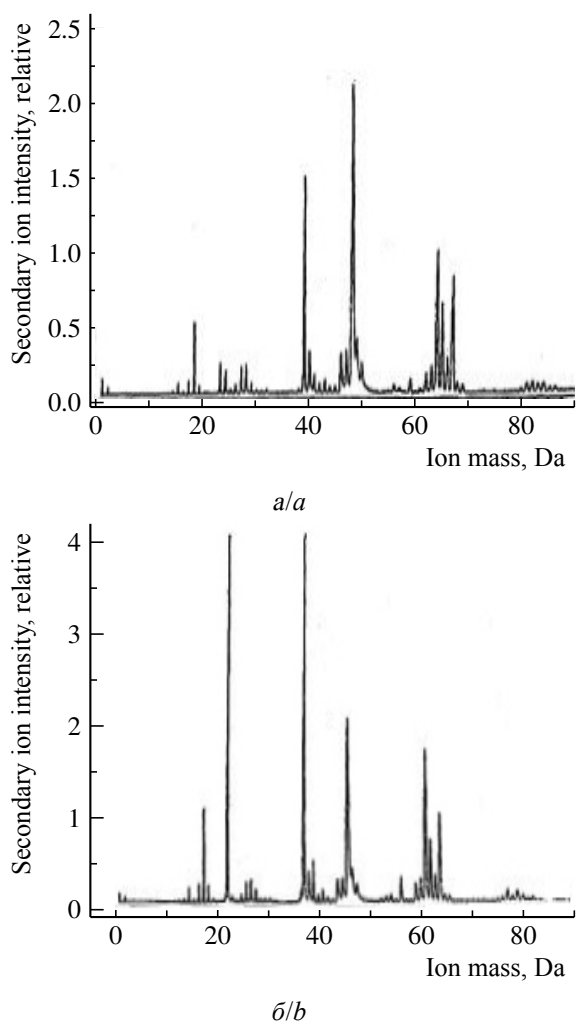


Рис. 2. Масс-спектры титана до (а) и после (б) модифицирования поверхности Тi электрода в водном фосфатсодержащем растворе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$

Fig. 2. The mass spectrum of titanium before (a) and after (b) surface modification of the Ti electrode in aqueous phosphate-containing solution  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$

Необходимый вакуум в источнике ионов обеспечивался с помощью высоковакуумных магнито-разрядных насосов НОРД-250 и ТРИОН-150 (СССР) в течение 20–30 мин; установка работает в диапазоне атомных масс от 1 до 230 а.е.м.

После модифицирования поверхности Тi электрода в водном фосфатсодержащем растворе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  изменяется количественное соотношение элементов в поверхностном слое.

Для исследования морфологии исходной поверхности электрода (рис. 3) и определения элементного состава формирующегося уже в отсутствие катодной поляризации слоя (табл. 3) использовали метод сканирующей электронной микроскопии.

Таблица 3 / Table 3

Результаты анализа элементного состава исходной поверхности Тi электрода

The analysis results of the elemental composition of the Ti electrode source surface

Спектр	O	Al	Si	Ti	Итого
1–5	11.61	0.36	0.15	88.0	100.00

Кроме того, морфология поверхности Тi электрода после катодной обработки в водно-диметилсульфоксидных растворах смеси  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с добавкой хитозана для всех исследованных объёмных соотношений  $V_{\text{вз}}/V_{\text{дмсо}}$  исследована с помощью оптического микроскопа системы ZEISS Imager AZM (Германия) (рис. 4). Все исследования проведены при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Выбор концентрации фосфорной кислоты (1М) обусловлен полученными ранее данными [30] о плотности, электропроводности, вязкости  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ): при увеличении концентрации от 10 до 60% электропроводность возрастает от 85 до 232 мкСм/см, при этом значительно возрастает плотность раствора от 1.093 до 1.430 г/см<sup>3</sup> и его динамическая вязкость от 0.0235 до 0.1689, что вызвано формированием в растворе полимолекулярных гетероионных структур [30].



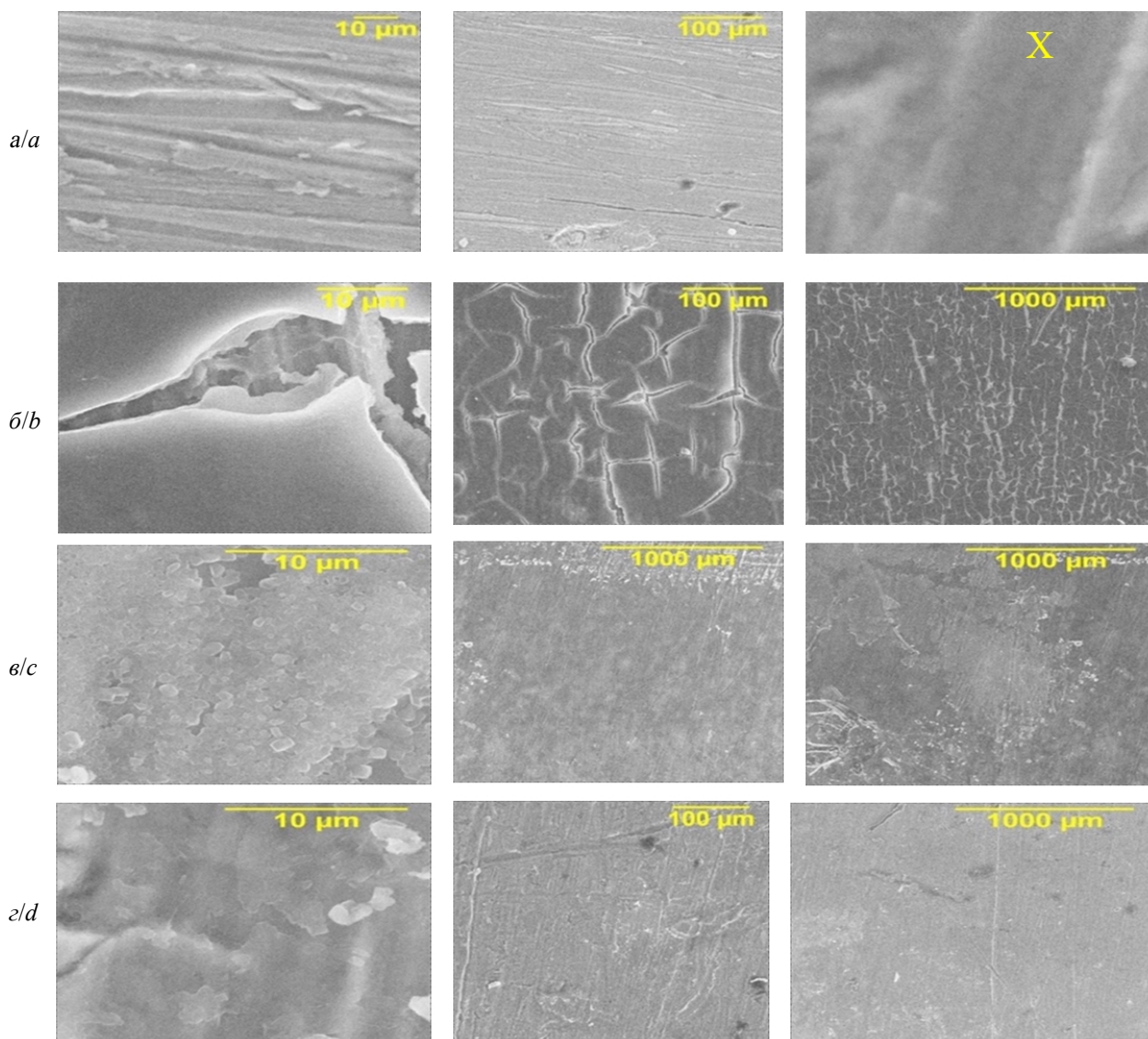


Рис. 3. Морфология поверхности Тi электрода после катодной обработки при  $E_K = -2.6$  В в течение 1 ч в водно-диметилсульфоксидных растворах электролита состава ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M) + хитозан (4 г/л,  $t_{\text{дисперг}} = 40$  мин)) при различных объёмных соотношениях ( $V_{\text{B3}}/V_{\text{дмсо}}$ ): а – 9/1, б – 5/5, в – 3/7, з – 1/9

Fig. 3. The surface morphology after cathode treatment of Ti electrode at  $E_c = -2.6$  V and  $t = 1$  h in aqueous-dimethyl sulfoxide electrolyte solutions: ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M) + chitosan (4 g/l,  $t_{\text{grind}} = 40$  min)) at various volume ratios ( $V_{\text{aq.e}}/V_{\text{dmsO}}$ ): а – 9/1, б – 5/5, с – 3/7, d – 1/9

Величина бестокового потенциала Тi электрода после катодной обработки при потенциале  $-2.6$  В в течение 1 ч в хитозансодержащем растворе электролита состава  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M) + хитозан (4 г/л,  $t_{\text{дисперг}} = 40$  мин) при различных объёмных соотношениях ( $V_{\text{B3}}/V_{\text{дмсо}}$ ) в момент отключения поляризации (при  $t = 1$  с) и спустя 300 с, как видно из данных, приведенных на (см. рис. 5, а, б), значительно сме-

щается в отрицательную сторону, а зависимость  $E_{\text{б/т}}$  – соотношение  $V_{\text{B3}}/V_{\text{дмсо}}$ , показывает две задержки потенциала. Характерно, что в области соотношений 1/9 ... 4/6 как до, так и после катодной обработки задержка потенциала  $E_{\text{б/т}}$  фиксируется примерно в одном и том же диапазоне значений:  $\sim -300 \dots -220$  мВ (до) и  $\sim -400 \dots -200$  мВ (после). В области соотношений 6/4 ... 9/1 после катодной обработки задерж-

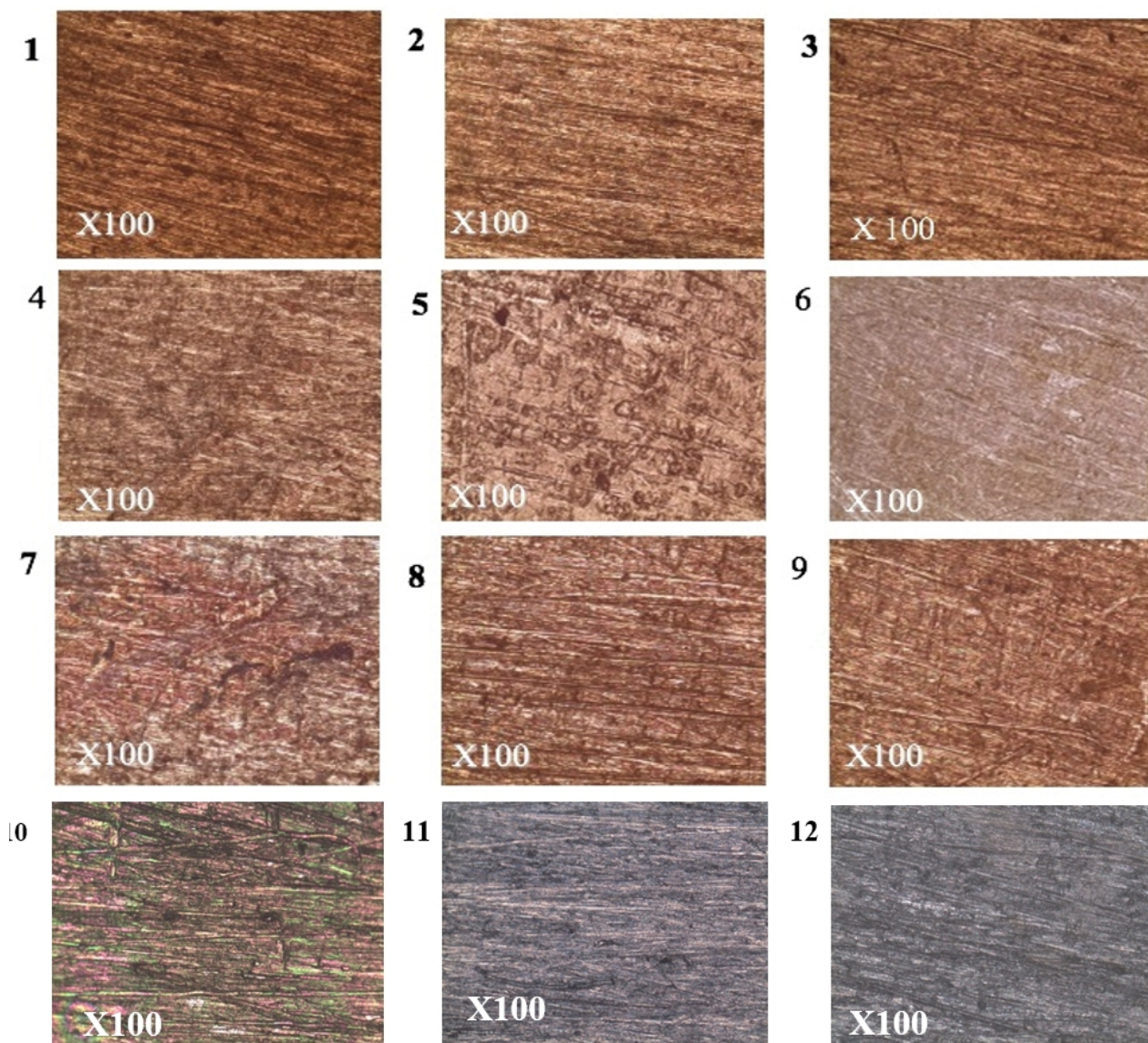


Рис. 4. Морфология поверхности Тi электрода после катодной обработки при  $E_k = -2.6$  В в течение 1 ч в водно-диметилсульфоксидных растворах электролита:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M) + хитозан (4 г/л,  $t_{\text{дисперг}}$ ) при различных объёмных соотношениях ( $V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}}$ ): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 4/6, 7 – 3/7, 8 – 2/8, 9 – 1/9; без ДМСО: 10 –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M); 11 –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M); 12 – то же с добавкой хитозана (микроскоп ZEISSImager.AZM)

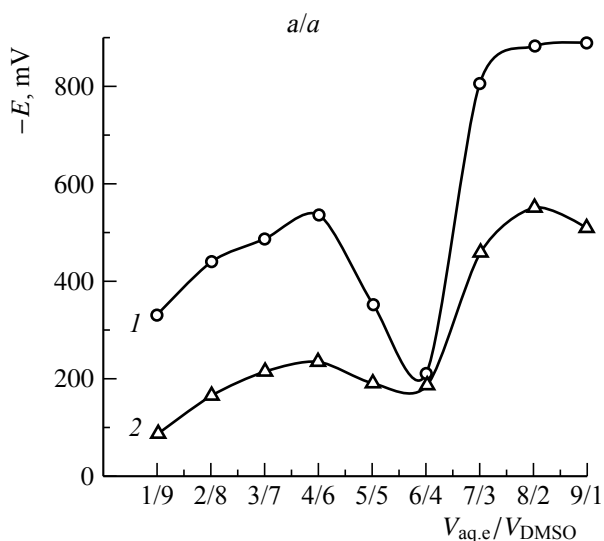
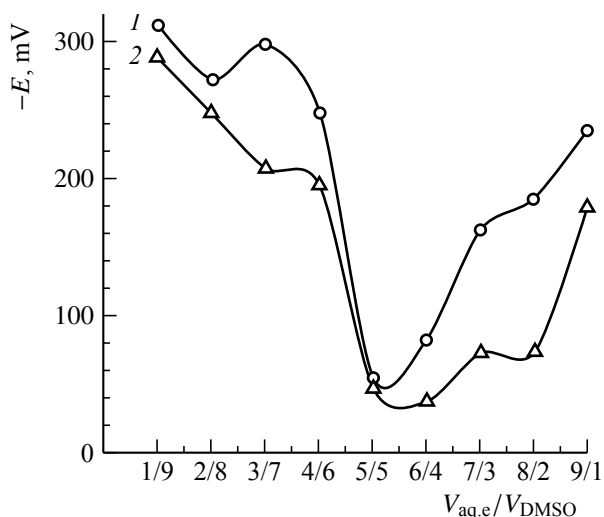
Fig. 4. The morphology surface of Ti electrode after cathode treatment at  $E_c = -2.6$  V,  $t = 1$  h in aqueous solution-dimethyl sulfoxide electrolyte solutions: ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M) + chitosan (4 g/l,  $t_{\text{grind}} = 40$  min) at various volume ratios ( $V_{\text{aq.e}}/V_{\text{dmsO}}$ ): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 4/6, 7 – 3/7, 8 – 2/8, 9 – 1/9; without DMSO: 10 –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M); 11 –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M); 12 – the same case with the addition of chitosan, by microscope ZEISS Imager.AZM

ка потенциала смещается в диапазоне значений от  $-50 \dots -100$  мВ до  $-500 \dots -800$  мВ.

При этом на бестоковых хронопотенциограммах  $E_{\text{б/т}} - t$  (см. рис. 5) можно выделить две области объёмных соотношений

$V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}}$ , сильно различающихся характером поведения модифицируемого электрода. Обнаруженные эффекты указывают на формирования двух различающихся составом фаз. При этом плотность тока, фик-

сируемая на электроде, в процессе катодной обработки возрастает от единиц до сотен  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Переход из одной области в другую происходит на границе  $V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}} = 5/5 \dots 6/4$ .



б/б

Рис. 5. Влияние объёмного соотношения водного фосфат-молибдатного раствора хитозана ( $V_{\text{вэ}}$ ) и добавки диметилсульфоксида ( $V_{\text{дмсо}}$ ) на величину  $E_{\text{б/т}}$  Тi катода до (а) и после (б) катодной поляризации: 1 – в момент времени  $t = 1$  с; 2 –  $t = 300$  с

Fig. 5. The effect of the volume ratio of an aqueous phosphate-molybdate solution of chitosan ( $V_{\text{aq,e}}$ ) and the addition of dimethyl sulfoxide ( $V_{\text{dmsso}}$ ) on the value of  $E_{\text{c,t}}$  Ti cathode before (a) and after (b): 1 – at the time of  $t = 1$  s, 2 –  $t = 300$  s

Две задержки потенциала  $E_{\text{б/т}}$  и две области плотностей тока свидетельствуют о протекании двух процессов, скорость ко-

торых значительно возрастает при переходе от  $V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}} = 1/9$  до  $V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}} = 9/1$ . Это можно объяснить значительным накоплением катионов натрия и водорода в составе формирующегося слоя оксофосфатмолибдатов титана на границе металл-модифицирующим слоем.

Анализ полученных потенциостатических кривых  $i-t$  (рис. 6, а) в координатах  $i-1/\sqrt{t}$  (рис. 6, б) позволил определить диффузионно-кинетические характеристики электрода: плотности тока внедрения  $i(t=0)$ , собственно внедрение, когда десольватированные ионы, разряжаясь, вступают в химическую связь с атомами поверхностного слоя металла электрода; константу внедрения  $K_{\text{в}}$  и величину  $C\sqrt{D}$ , которая характеризует диффузию внедряющихся атомов в глубь электрода; этой стадии сопутствуют кристаллизационные явления, связанные с процессами на внутренней границе металл электрода/фаза внедрения (табл. 4).

Таблица 4 / Table 4

Значения  $K_{\text{в}}$ ,  $C\sqrt{D}$  для Тi электрода в водно-диметилсульфоксидном растворе фосфат-молибдатного электролита состава ( $V_{\text{вэ}}$ )  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M) + хитозан (4 г/л,  $t_{\text{дисперг}} = 40$  мин) при  $E_{\text{к}} = -2.6$  В различных объёмных соотношениях раствора электролита ( $V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}}$ )

Values of  $K_{\text{in}}$ ,  $C\sqrt{D}$  for Ti electrode,  $E_{\text{c}} = -2.6$  В, in the aqueous dimethyl-sulfoxide solutions of the electrolyte composition  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M) + chitosan (4 g/l,  $t_{\text{grind}} = 40$  min) at various volume ratios ( $V_{\text{aq,e}}/V_{\text{dmsso}}$ )

$V_{\text{вэ}}/V_{\text{дмсо}}$	$i(t=0)$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	$K_{\text{в}} = \frac{\Delta i}{\Delta(1/\sqrt{t})}$ , $\text{mA}\cdot\text{cm}^2/\text{c}^{1/2}$	$(c_0\sqrt{D})\cdot 10^6$ , $\text{моль}/\text{cm}^2\cdot\text{c}^{-1/2}$
9/1	143±13	36±3	1770
8/2	68±9	30±3	600
7/3	46±5	24±2	400
6/4	17±0.5	31±2	570
5/5	21±1.7	5.2±0.2	95.5
4/6	3±2	0.8±0.1	14.7
3/7	2±0.14	0.48±0.08	8.75
2/8	1±0.9	0.2±0.08	3.67
1/9	0.47±0.08	0.24±0.03	4.37

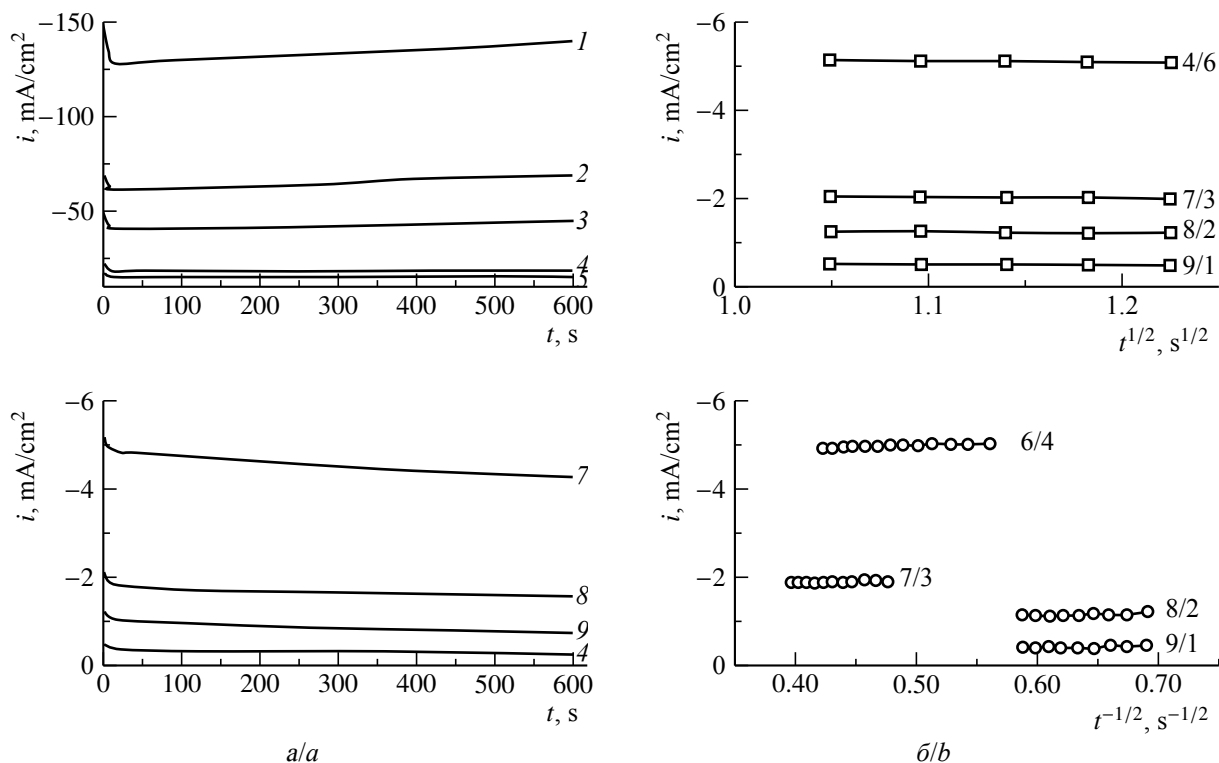


Рис. 6. Потенциостатические кривые  $i, t$  (а), зависимости  $i-1/\sqrt{t}$  (б) для Ti катода при  $E_k = -2.6$  В в водно-диметилсульфоксидных растворах электролита состава  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M) + хитозан (4 г/л,  $t_{\text{дисперг}} = 40$  мин) при объёмных соотношениях ( $V_{\text{вз}}/V_{\text{дмсо}}$ ): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 4/6, 7 – 3/7, 8 – 2/8, 9 – 1/9

Fig. 6. Potentiostatic curves  $i, t$  (a), dependencies  $i-1/\sqrt{t}$  for Ti cathode (b) at  $E_c = -2.6$  V in the aqueous dimethylsulfoxide solutions of the electrolyte having the composition of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.01M) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1M) + chitosan (4 g/l,  $t_{\text{grind}} = 40$  min) at various volume ratios ( $V_{\text{aq.e}}/V_{\text{dmsso}}$ ): 1 – 9/1, 2 – 8/2, 3 – 7/3, 4 – 6/4, 5 – 5/5, 6 – 4/6, 7 – 3/7, 8 – 2/8, 9 – 1/9

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что понижение pH способствует конденсации молибдат-анионов [11, 12, 14, 16]. Количество их в полианионе  $(\text{MoO}_4^{2-})_n$  может достигать  $n = 12$  и более. При этом атомы Mo находятся в октаэдрической координации. Таким образом, в кислых растворах происходит изменение координационного числа центрального атома с последующей полимеризацией [11, 15].

Характер поведения оксианионов в растворе определяется размерами иона металла, его электронной структурой (октаэдрическая –  $d^2sp^3$ , тетраэдрическая –  $d^3s$ ), потенциалом ионизации, распределением электронной плотности, сродством к протону, энергией связи Me-O [11]. Соглас-

но квантово-химическим расчетам и данным РСА эффективный положительный заряд на атоме Mo в анионе  $\text{MoO}_4^{2-}$  и молекуле  $\text{MoO}_3$  составляет соответственно +1.53 и +1.56, т. е. потенциальный барьер для взаимного перехода этих конфигураций невелик. Величины энергии Н-связи аниона  $\text{MoO}_4^{2-}$  и гетрополианиона  $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$  в водных растворах составляют соответственно 26.4 кДж/моль и 16.7 кДж/моль, гидратные числа (в первой гидратной оболочке) – 2–4 и 8–12. Это указывает, что их связь с водой больше, чем связь  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ , т. е. эти анионы структурируют воду. При снижении pH происходит объединение октаэдров через мостиковые атомы кислорода (ОН или  $\text{H}_2\text{O}$ ) с образованием полианионов типа  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ,  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ , в ко-

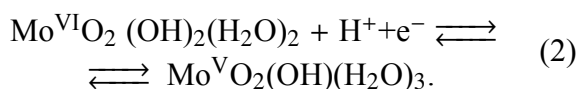
торых атомы Mo, как и в твердом состоянии, имеют октаэдрическое окружение [11, 12, 15, 16].

Добавление молибдат-ионов в раствор фосфорной кислоты меняет величину коэффициента диффузии фосфат ионов [11], что указывает на их взаимодействие. Максимальное число радикалов MoO<sub>6</sub>, образующих окружение центрального иона PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в гетерополианионе в кислой среде равно 12. Гетерополианион образуется в растворах при активном участии молекул воды, но внутри гетерополианиона вода отсутствует [11, 15–17].

Анализ совокупности рассмотренных данных приводит к выводу, что в водном растворе анионы MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> образуют с молекулами H<sub>2</sub>O более прочные связи, чем связь H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O. При этом правильный тетраэдр MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (*R*<sub>Mo–O</sub> = 1.76 Å) искажается вследствие образования непрерывных цепей MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ... H<sub>2</sub>O ... MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ... H<sub>2</sub>O с расстоянием в направлении цепи *R*<sub>Mo–O</sub> = 1.85 Å.

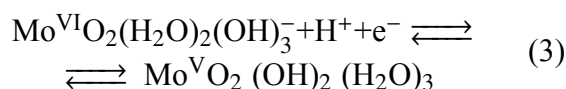
В кислых растворах при *C*<sub>Mo(VI)</sub> = 3·10<sup>-4</sup> моль/л и выше зафиксированы три предельных тока электровосстановления при *E*<sub>1/2</sub> = -0.025, -0.310 и -0.705 В, причем величина первого *i*<sub>пред</sub> не зависит от концентрации. Это характерно для предельного тока обратимой адсорбции [16, 31] в связи с предельным заполнением поверхности. При *E*<sub>1/2</sub><sup>2</sup> и *E*<sub>1/2</sub><sup>3</sup> предельный ток имеет диффузионную природу (*D* = (1.38 ± 0.02) · 10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с) для моноядерных комплексов MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. В области pH ~ 1 образуется значительное количество комплексов MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>, которые являются эффективными протонодонорами [11].

Найденное авторами [16] значение величины (Δ*E*<sub>1/2</sub>/ΔpH) = (60 ± 2) мВ указывает на протекание одноэлектронной реакции с участием одного протона:

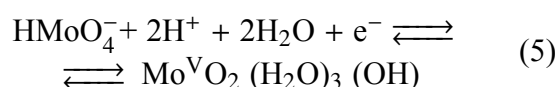
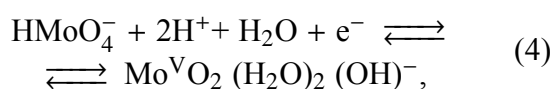


При pH = 2–3 (Δ*E*<sub>1/2</sub>/ΔpH) = (100 ± 3) мВ возможно протекание реакции электровосстановления Mo<sup>(VI)</sup> по уравнению

и образование поверхностных двухядерных комплексов, в которых Mo(V) соединен через кислородные мостики. Необходимо учитывать и возможность протекания реакций



и образование поверхностных двухядерных комплексов, в которых Mo(V) соединен через кислородные мостики. Необходимо учитывать и возможность протекания реакций



с переходом образующихся комплексов в раствор.

Из-за большого содержания молекул воды в структуре катодно осажденного слоя транспорт протонов происходит по водородным связям молекул воды в виде OH<sub>3</sub><sup>+</sup>. При высоких концентрациях разнополярных носителей заряда их совместное перемещение в объеме фазы продукта происходит по диффузионному механизму. Различие в подвижности e<sup>-</sup> и OH<sub>3</sub><sup>+</sup> приводит к возникновению диффузионного потенциала. Эффективный коэффициент совместной диффузии может достигать 10<sup>-8</sup> см<sup>2</sup>/с (при *E* ≅ 0.1 В).

Наблюдаемое образование осадков, близких по цвету к «молибденовой сини» с преобладанием черного фона, указывает на образовании смеси оксидов с преобладанием структур состава Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>.

С введением в водный фосфатмолибдатный раствор добавки хитозана при изменении объемного соотношения *V*<sub>вз</sub>/*V*<sub>дмсо</sub> меняются кинетика процесса, морфология поверхности и элементный состав, меняется и пленкообразующий эффект хитозана (см. рис. 3). По мере увеличения содержания ДМСО в растворе пленкообразующий эффект сопровождается переходом от ячеистой к волокнутой структуре (см. рис. 4): вследствие определяющего влияния хемосорбции гетеровалентных полифосфатмолибдатов титана более легко протекает рост волокон в толщину и их уплотнение, что несомненно должно облегчить процесс

внедрения водорода и натрия в титан. Значительное смещение  $E_{\delta/\tau}$  после отключения поляризующего тока в область более отрицательных значений (см. рис. 5) позволяет говорить об увеличении концентрации дефектов в модифицирующем слое и, соответственно, концентрации водорода в титане. Этому способствуют не только величина катодного потенциала, но и в не меньшей степени длительность поляризации, концентрация воды в растворе модифицирующего электролита и пленкообразующие свойства хитозана.

Это нашло подтверждение и в характере изменений, наблюдаемых в морфологии поверхностного слоя и в элементном составе образующего его вещества (см. табл. 3).

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал реакции разряда/ионизации Ti по водородной шкале равен  $-1.21$  В. Но в большинстве водных растворов при потенциале  $-0.3$  В (по водородной шкале) начинается пассивация Ti, а при  $0.03$  В и выше Ti полностью запассивирован.

В растворах  $H_3PO_4$  стационарный потенциал титана с увеличением pH изменяется от  $+0.18$  В (pH = 0.8) до  $+0.13$  В (pH = 0.5). Таким образом,  $E_{\text{стац}} Ti$  значительно сдвинут от равновесного значения в положительную сторону. Пассивация титана происходит только в присутствии воды – за счет кислорода воды [7]. Другой особенностью пассивного Ti является возможность участия гидридов в образовании оксидных слоев. Существование оксидов и гидридов на поверхности Ti возможно в широкой области потенциалов: от  $-1.3$  до  $+0.65$  В. Согласно [13] структура пленки со стороны титана (на внутренней границе металл/оксид) соответствует составу  $TiH_2$ -TiO-TiO<sub>2</sub>(рутил)-TiO<sub>2</sub>(анатаз). Защитные свойства этого слоя определяются не столько химической стойкостью, сколько торможением ионного (анодного) тока, т. е. степенью и характером дефектности.

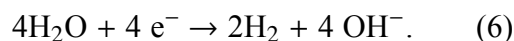
При гидрировании переходных металлов атомы водорода размещаются в тетра-

эдрических и/или октаэдрических междоузлиях металлической матрицы. Число междоузлий, пригодных для размещения атомов водорода, определяется типом решетки, радиусом H–H «блокирования», значение которого составляет  $2.15$ – $2.25$  Å, и «активностью к гидрированию».

Известно, что при гидрировании бинарных сплавов переходных металлов атомы водорода занимают тетраэдрические и (или) октаэдрические междоузлия металлической матрицы. В гидридах титана  $TiH_x$  с гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК) водород размещается только в тетраэдрических междоузлиях, а в сплаве  $Mo_xTi_{1-x}$  с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК) при насыщении водородом распределение водорода по междоузлиям сопровождается образованием гидрида с ГЦК решеткой. Исследование сплавов состава  $Mo_{0.5}Ti_{0.5}H_{1.94}$ (I) и  $Mo_{0.5}Ti_{0.5}H_{2.0}$ (II) методом ЯМР показало, что по величине времени спин-спиновой релаксации они отличаются на порядок [31]. Это свидетельствует о наличии двух состояний водорода, причем содержание водорода в первом состоянии в 1–3 раза выше в связи с различием в кинетике диффузии водорода.

В области действия параболического закона при более высоких отрицательных потенциалах основное влияние на поведение электрода оказывает взаимодействие титана с донорными центрами атомов кислорода, возрастает ионная проводимость хемосорбированного слоя фосфат-молибдатов.

При катодной поляризации в водных растворах в реакции принимают участие не только ионы водорода, но и молекулы воды:



Согласно данным сканирующей электронной микроскопии в составе формирующегося модифицирующего слоя продукта присутствуют помимо фосфора, молибдена и значительные количества кислорода и титана (см. табл. 5). Таким образом, помимо внедрения водорода, происходит выход кис-

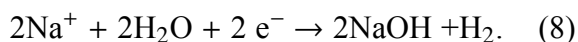
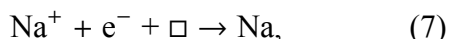
Таблица 5 / Table 5

Анализ элементного состава Ti электрода в растворе Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (0.01M) + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M) + хитозан (4 г/л, t<sub>перет</sub> = 60 мин), E<sub>к</sub> = -2.6 В и при времени поляризации 90 мин

The analysis of the elemental composition of the Ti electrode in the solution: Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (0.01M) + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M) + chitosan (4 g/l, t<sub>grind</sub> = 60 min) at E<sub>c</sub> = -2.6 V with a polarization time of 90 min

Спектр	O	Na	Al	Si	P	Ti	Mo	Итого
1-5	40.258	0.172	0.230	0.260	3.160	55.450	0.470	100.00

лорода из титана в формирующийся поверхностный слой и образование в его составе полигетеровалентных кислородсодержащих соединений различной степени восстановленности [16, 17]. Образующиеся в структуре вещества дефекты должны способствовать реакции внедрения не только протонодонорных частиц (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O), но и присутствующих в растворе катионов натрия и, соответственно, накоплению водорода в титане:



## ВЫВОДЫ

Ускорение процесса электрохимической сорбции водорода можно регулировать путем варьирования концентрации протонодонорного электролита в растворе и путем модифицирования поверхности электрода.

Методом катодного внедрения можно формировать интерметаллические соединения, способные к сорбции водорода, что влияет на кинетику и количество сорбируемого титановым катодом водорода.

Настоящее исследование доказало возможность использования для получения металлгидридных электродов на основе сплавов титана по методу катодного внедрения в качестве водородсодержащего агента раствора воды в диметилсульфоксиде (H<sub>2</sub>O + ДМСО).

Установлено, что изменение объемного соотношения H<sub>2</sub>O + ДМСО в составе протонодонорного электролита существенно влияет на диффузионно-кинетические характеристики процесса сорбции водорода, на структуру титана и его физико-механические свойства. С помощью СЭМ анализа обнаружено образование на поверхности пленки продуктов, количество которых зависит от объема V<sub>ВЭ</sub>/V<sub>ДМСО</sub>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ажажа В. М., Тихоновский М. А., Шепелев А. Г., Курило Ю. П., Пономаренко Т. А., Виноградов Д. В. Материалы для хранения водорода: анализ тенденции развития на основе данных об информационных потоках // Вопросы атомной науки и техники Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2006. № 1. С. 145–152.
2. Петрий О. А., Левин Э. Е. Водородаккумулирующие материалы в электрохимических системах // Рос. хим. журн. 2006. № 6. С. 115–119.
3. Тарасов Б. П. Металлогидридные системы обратимого хранения водорода // Альтернативная энергетика и экология. 2003. Спец. вып. : Безопасность и экономика водородного транспор-

та (IFSSENT2003) : сб. тезисов Второго междунар. симп. С. 38–39.

4. Тарасов В. П., Привалов В. И., Киракосян Г. А., Падурец Л. Н., Шилов А. Л. Распределение водорода в сплаве Mo<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>N<sub>x</sub> по данным ЯМР // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов : труды XI Междунар. конф. (Ялта – Крым – Украина, 25–31 августа 2009 г.). Киев : Ассоциация Водородной Энергетики в Украине, 2009. С. 52–53.

5. Сирота Д. С., Пчельников А. П. Исследование гидроксида никеля электрохимическим методом // Защита металлов. 2004. Т. 40, № 1. С. 52–54.

6. Маршаков И. К., Гаврилова Н. В., Протасова И. В. Гидрирование малеиновой кислоты в при-

сутствии никеля // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8, № 3. С. 226–230.

7. Гаврилова Н. В., Кудряш В. И., Литейнов Ю. В., Харченко Е. Л., Шалимов Ю. Н. Оценка возможностей аналитических методов определения содержания водорода в металлах // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 8. С. 10–26.

8. Астахов И. И. Диффузионная кинетика электрохимического внедрения // Электрохимия. 1973. Т. 9, № 4. С. 521–525.

9. Чижевский С. П., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н. Вакансионный механизм катодного внедрения катионов в металлическую поверхность // Доклады АН СССР. 1991. Т. 321, № 6. С. 1221–1224.

10. Астахов И. И., Графов Б. М., Кабанов Б. Н. Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981. 312 с.

11. Рупан Р., Четяну И. Неорганическая химия: в 2 т. Т. 2. Химия металлов. М.: Мир, 1972. 871 с.

12. Kuzovnikov M. A., Tkacz M., Meng H. Superstochiometric Molybdenum // J. Alloys Compounds. 2017. Vol. 694. P. 51–54.

13. Куликов И. С. Термодинамика оксидов: справочное издание. М.: Металлургия, 1986. 344 с.

14. Маслова М. В., Герасимова Л. Г. Влияние химического модифицирования на структуру и сорбционные свойства фосфатов титана // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, вып. 1. С. 3–9.

15. Наран-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. 504 с.

16. Текуцкая Е. Е., Кравцов В. И. Адсорбция и электрохимическое поведение комплексов молибдена (VI) на поверхности твердого электрода и возможность их использования для определения As(V) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 64, № 7. С. 8–12.

17. Верницкая Т. В., Ефимов О. Н., Гаврилов А. Б. Синтез и исследование пленок проводящих полимеров, допированных полимолибдат-анионами // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 9. С. 1123–1127.

18. Бурмакин Е. М., Коровенцова Е. С., Шехтан Г. Ш. Натрий-катионная проводимость в системах  $\text{Na}_{4-x}\text{P}_2\text{-xO}_7$  ( $x = \text{Sr, Me, W}$ ) // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 6. С. 501–505.

19. Вахидов Р. С., Бакиров М. Н. Адсорбция анионов фосфорной кислоты на твердых электродах // Электрохимия. 1975. Т. 11, № 2. С. 282–285.

20. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьк. гос. ун-та, 1959. 958 с.

21. Реут К. В., Долгопятова Н. В., Новиков В. Ю., Путинцев Н. М., Коновалова И. Н., Кучина Ю. А. Оптическая активность и спектрофотометрические характеристики растворов хитозана, полученного из камчатского краба и арктической креветки // Вест. Мурман. гос. техн. ун-та. 2013. Т. 16, № 3. С. 580–585.

22. Shujahadeen B. A., Hamsan M. H., Karim W. O., Kadir M. F. Z., Briza M. A., Abdullah O. G. High Proton Conducting Polymer Blend Electrolytes Based on Chitosan: Dextran with Constant Specific Capacitance and Energy Density // Journal Biomolecules. 2019. Vol. 9, № 7. P. 22. <https://doi.org/10.3390/biom9070267>

23. MacGregor W. S. The chemical and physical properties of DMSO // Annals of the New York Academy of Sciences. 1967. Vol. 141, № 1. P. 3–12.

24. Lu Z. Dielectric relaxation in dimethyl sulfoxide-water mixtures studied by microwave dielectric relaxation spectroscopy // J. Physical Chemistry. 2009. Vol. 113, № 44. P. 12207–12214.

25. Rasmussen D. H., Mackenzie A. P. Phase diagram for the system water-dimethyl sulphoxide // Nature. 1968. Vol. 220, № 5174. P. 1315–1317.

26. Майоров Е. Е., Константинова А. А., Шаламай Л. И., Цыганкова Г. А., Машек А. Ч., Пушкина С. В., Дагаев А. В. Исследования оптических спектров диметилсульфоксид ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>SO // Изв. Тульск. гос. ун-та. Техн. науки. 2019. № 7. С. 212–223.

27. Vaisman I. I., Berkowitz M. L. Local structural order and molecular associations in water-DMSO mixtures. Molecular dynamics study // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114, № 20. P. 7889–7896.

28. Гордон Д. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.

29. Сухотина А. М. Справочник по электрохимии. М.: Химия, 1981. 488 с.

30. Попова С. С., Коваленко О. Г., Курчавова В. В., Белоусов К. А. Катодное модифицирование поверхности титана в хитозансодержащих растворах молибдат-фосфатного электролита // Перспективные материалы. 2013. № 11. С. 35–41.

31. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с.

## REFERENCES

1. Azhazha V. M., Tikhonovsky M. A., Shepelev A. G., Kurilo Y. P., Ponomarenko T. A., Vinogradov D. V. Hydrogen storage materials: Analysis of trends in the progress based on the data retrieved from information flows. *Voprosy atomnoj nauki i*

*tekhniki* [Problems of Atomic Science and Technology], 2006, pp. 145–152 (in Russian).

2. Petrii O. A., Levin E. E. Hydrogen storage materials in electrochemical systems. *Mendeleev Chemistry Journal*, 2006, vol. 50, no. 6, pp. 1152 (in Russian).



3. Tarasov B. P. Metal hydride systems for the reversible storage of hydrogen. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya. Spets. vyp. : Bezopasnost' i ekonomika vodorodnogo transporta : sbornik tezisev Vtorogo mezhdunar. simp.* [Alternative Energy and Ecology. Special iss. : Safety and Economics of Hydrogen Transport : Abstracts of the Second International Symposium (IFSSSENT-2003)], 2003, pp. 38–39 (in Russian).
4. Tarasov V. P., Privalov V. I., Kirakosyan G. A., Padurets L. N., Shilov A. L. Hydrogen distribution in the  $\text{Mo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_x$  alloys. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Materials. ICHMS-2009 : XI International Conference (Yalta, Crimea, Ukraine, August 25–31, 2009)*. Kiev, IAHE Publ., 2009, pp. 52–53 (in Russian).
5. Sirota D. S., Pchel'nikov A. P. Electrochemical study of nickel hydride. *Protection of Metals*, 2004, vol. 40, no. 1, pp. 52–54 (in Russian).
6. Marshakov I. K., Gavrilova N. V., Protasova I. V. Hydrogenation of maleic acid in the presence of nickel. *Condensed Matter and Interphases*, 2006, vol. 8, no. 3, pp. 226–230 (in Russian).
7. Gavrilova N. V., Kudryash V. I., Liteynov Yu. V., Kharchenko E. L., Shalimov Yu. N. Assessing the capabilities of analytical methods for determining the hydrogen content in metals. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya* [Alternative Energy and Ecology], 2008, no. 8, pp. 10–26 (in Russian).
8. Astakhov I. I. Diffusion kinetics of electrochemical introduction. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1073, vol. 9, no. 4, pp. 521–525 (in Russian).
9. Chizhik S. P., Grigoryeva L. K., Kuklin R. N. The vacancy mechanism of the cathodic introduction of cations into a metal surface. *Transactions (Doklady) of the USSR Academy of Science*, 1991, vol. 321, no. 6, pp. 1221–1224 (in Russian).
10. Astakhov I. I., Grafov B. M., Kabanov B. N. *Kinetika slozhnykh elektrokhimicheskikh reaktsiy* [Kinetics of Complex Electrochemical Reactions]. Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 200–239 (in Russian).
11. Ripan R., Chetyanu I. *Neorganicheskaya khimiya. khimiya metallov : v 2 t.* [Inorganic Chemistry. Chemistry of Metals : in 2 vols.] Moscow, Mir Publ., 1972, vol. 2, 871 p. (in Russian).
12. Kuzovnikov M. A., Tkacz M., Meng H. Superstochiometric Molybdenum. *J. Alloys Compounds*. 2017, vol. 694, pp. 51–54.
13. Kulikov I. S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of Oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 344 p. (in Russian).
14. Maslova M. V., Gerasimova L. G. The effect of chemical modification on the structure and sorption properties of titanium phosphates. *Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, iss. 1, pp. 3–9 (in Russian).
15. Naran-Szabo I. *Neorganicheskaya kristalokhimiya* [Inorganic Crystal Chemistry]. Budapest, Izdatel'stvo Akademii Nauk Vengrii, 1969. 504 p. (in Russian).
16. Tekutskaya E. E., Kravtsov V. I. Adsorption and electrochemical behavior of molybdenum (VI) complexes on the surface of a solid electrode and the possibility of their use for determining As (V). *Industrial Laboratory*, 1998, vol. 64, no. 7, pp. 428–431.
17. Vernitskaya T. V., Efimov O. N., Gavrilov A. B. Synthesis and study of films of conductive polymers doped with polymolybdate anions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1994, vol. 30, no. 9, pp. 1123–1127 (in Russian).
18. Burmakin E. M., Korovensova E. S., Shekhtan G. Sh. Sodium-cationic conductivity in systems  $\text{Na}_{4-x}\text{P}_2\text{-E}_x\text{O}_7$  (E = Cr, Me, W). *Russian Journal of Electrochemistry*, 1998, vol. 34, no. 6, pp. 501–505 (in Russian).
19. Vakhidov R. S., Bakirov M. N. Adsorption of phosphoric acid anions on solid electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 1975, vol. 11, no. 2, pp. 282–285 (in Russian).
20. Izmailov N. A. *Elektrokhiimiya rastvorov* [Electrochemistry of Solutions]. Kharkov, Izdatel'stvo Khar'kovskogo gosudarstvennogo universiteta, 1959. 958 p. (in Russian).
21. Reut K. V., Dolgopyatova N. V., Novikov V. Yu., Putintsev N. M., Konovalova I. N., Kuchina Yu. A. Optical activity and spectrophotometric characteristics of chitosan solutions obtained from king crab and arctic shrimp. *Bulletin of the Murmansk State Technical University*, 2013, vol. 16, no. 3, pp. 580–585 (in Russian).
22. Shujahadeen B. A., Hamsan M. H., Karim W. O., Kadir M. F. Z., Brza M. A., Abdullah O. G. High Proton Conducting Polymer Blend Electrolytes Based on Chitosan : Dextran with Constant Specific Capacitance and Energy Density. *Journal Biomolecules*, 2019, vol. 9, no. 7, pp. 22. <https://doi.org/10.3390/biom9070267>
23. MacGregor W. S. The chemical and physical properties of DMSO. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1967, vol. 141, no. 1, pp. 3–12.
24. Lu Z. Dielectric relaxation in dimethyl sulfoxide. water mixtures studied by microwave dielectric relaxation spectroscopy. *J. Physical Chemistry*, 2009, vol. 113, no. 44, pp. 12207–12214.
25. Rasmussen D. H., Mackenzie A. P. Phase diagram for the system water-dimethyl sulphoxide. *Nature*, 1968, vol. 220, no. 5174, pp. 1315–1317.
26. Mayorov E. E., Konstantinova A. A., Shalamay L. I., Tsygankova G. A., Mashek A. Ch., Pushkina S. V., Dagaev A. V. Optical research spectrum dimethyl sulfoxide ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>SO. *Bulletin of Tula State University. Technical Science*, 2019, no. 7, pp. 212–223 (in Russian).
27. Vaisman I. I., Berkowitz M. L. Local structural order and molecular associations in water-DMSO mixtures. Molecular dynamics study. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, vol. 114, no. 20, pp. 7889–7896.

28. Gordon D. *Organicheskaya khimiya rastvorov elektrolitov* [Organic Chemistry of Electrolyte Solutions]. Moscow, Mir Publ., 1979. 712 p. (in Russian).

29. Sukhotina A. M. *Spravochnik po elektrokhemii* [Handbook of Electrochemistry]. Moscow, Khimia Publ., 1981. 488 p. (in Russian).

30. Popova S. S., Kovalenko O. G., Kurchavova V. V., Belousov K. A. Cathodic modification

of titanium surface in chitosan-containing solutions of molybdate-phosphate electrolyte. *Inorganic Materials : Applied Research*, 2013, no. 11, pp. 35–41 (in Russian).

31. Krylov O. V., Kiselev V. F. *Adsorbtsiya i kataliz na perekhodnykh metallakh i ikh oksidakh* [Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides]. Moscow, Khimia Publ., 1981. 288 p. (in Russian).

---

Поступила в редакцию 20.06.2020 / После рецензирования 25.12.2020 / Принята 19.03.2021  
Received 20.06.2020 / Revised 25.12.2020 / Accepted: 19.03.2021

**СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛА за 2020 г., том 20**

**№ 1**

<i>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.</i> Допированный ванадием диоксид титана со структурой бронз как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов с улучшенными циклическими и мощностными характеристиками .....	3
<i>Гоффман В. Г., Слепцов В. В., Гороховский А. В., Горшков Н. В., Ковынёва Н. Н., Северюгин А. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Макарова А. Д., Зо Левин Ч.</i> Накопители энергии с бусофитовыми электродами, модифицированными титаном .....	20
<i>Бережная А. Г., Чернявина В. В., Гаврикова С. О.</i> Влияние состава электролита на удельную ёмкость устройств с углеродной тканью Бусофит Т-040 .....	33
<i>Яковлева Е. В., Яковлев А. В., Краснов В. В., Целуйкин В. Н., Мостовой А. С., Курамина Н. Ю., Брудник С. В.</i> Электрохимическое наноструктурирование графита для применения в химических источниках тока .....	45
«АКОМ»: аккумулятор лучших идей .....	55

**№ 2**

<i>Пуцылов И. А., Негородов М. В., Иванов П. Д., Смирнов С. Е., Фатеев С. А.</i> Повышение энергоотдачи фторуглеродного катода .....	61
<i>Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М.</i> Проблемы оптимизации соотношения активных масс в электродах литий- ионных аккумуляторов .....	68
<i>Избасарова А. А., Бурашникова М. М.</i> Эффективность ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием сепаратора из абсорбтивно-стеклянной матрицы и нетканого волокнистого материала на основе поливинилиденфторида и полистирола .....	73
<i>Фатеев С. А., Пуцылов И. А., Смирнов С. Е.</i> К вопросу тепловыделений в литий-фторуглеродных ХИТ .....	87
<i>Попова С. С., Хуссейн Али Хуссейн, Фролова И. И., Абдуллин В. Ф.</i> Катодное модифицирование в водных фосфат-молибдатных растворах хитозана как способ усиления гидридообразующих и гидридоаккумулирующих свойств титана .....	99

№ 3

*Истомина А. С., Бушкова О. В.*

Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов.

Часть 1. Поливинилиденфторид, его производные и другие

коммерциализованные материалы ..... 115

*Бережная А. Г., Чернявина В. В., Лепешкин И. О.*

Электрохимические свойства композитных электродов, содержащих

наночастицы солей меди ..... 132

*Каменев Ю. Б., Чунц Н. И.*

Ускоренный метод заряда свинцово-кислотного аккумулятора.

4. Импульсный заряд асимметричным током, газовыделение и ресурс ..... 146

*Журавлев В. Д., Щеколдин С. И., Андрюшин С. Е., Шерстобитова Е. А.,*

*Нефедова К. В., Бушкова О. В.*

Электрохимические характеристики и фазовый состав литий-марганцевой

шпинели с избытком лития  $Li_{1+x}Mn_2O_4$  ..... 157

№ 4

*Истомина А. С., Бушкова О. В.*

Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов.

Часть 2. Синтетические и природные полимеры ..... 175

*Лукьянова В. О., Гоц И. Ю.*

Анализ влияния величины катодной поляризации на количество

сорбированного водорода Al-Sm сплавом из электрохимических измерений ..... 206

*Абатуров М. А.*

Применение метода двухвыборочных дисперсий для анализа

электрохимических шумов ..... 214

*Избасарова А. А., Бурашников М. М.*

Получение волокнистого полимерного материала из смеси

поливинилиденфторида и полистирола методом бескапиллярного

электроформования для сепаратора герметичного свинцово-кислотного

аккумулятора ..... 219

**TABLE OF CONTENT. 2020, VOL. 20**

**№ 1**

<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> Vanadium-Doped Bronze Titanium Dioxide as Anode Material for Lithium-ion Batteries with Enhanced Cycleability and Rate Performance .....	3
<i>Goffman V. G., Sleptsov V. V., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Kovyneva N. N., Sevryugin A. V., Vikulova M. A., Bainyashchev A. M., Makarova A. D., Kyaw Zaw Lwin.</i> Energy Storage with Titanium Modified Busopytic Electrodes .....	20
<i>Berezhnaya A. G., Chernyavina V. V., Gavrikova S. O.</i> The Influence of Electrolyte Composition on the Specific Capacity of Devices with Carbon Tissue Busofit T-040 .....	33
<i>Yakovleva E. V., Yakovlev A. V., Krasnov V. V., Tseluikin V. N., Mostovoy A. S., Kuramina N. Y., Brudnik S. V.</i> Electrochemical Nanostructuring of Graphite for Application in Chemical Current Sources .....	45
“AKOM”: Accumulator of the Best Ideas .....	55

**№ 2**

<i>Putsylov I. A., Negorodov M. V., Ivanov P. D., Smirnov S. E., Fateev S. A.</i> Increasing the Energy Output of the Fluorocarbon Cathode .....	61
<i>Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M.</i> The Active Materials Ratio in Electrodes of Lithium-Ion Batteries: Optimisation Problems .....	68
<i>Izbasarova A. A., Burashnikova M. M.</i> Efficiency of Oxygen Ionization in the Mock-up of Lead-Acid Battery with Use Separator from Absorptive Glass Mat and Non-Woven Fibrous Materials Based on Polyvinylidene fluoride and Polystyrene .....	73
<i>Fateev S. A., Putsylov I. A., Smirnov S. E.</i> On the Issue of Heat Emissions in Lithium-fluorocarbon Cells .....	87
<i>Popova S. S., Hussein Ali Hussein, Frolova I. I., Abdullin V. F.</i> Cathodic Modification in Aqueous Phosphate-Molibdate Solutions of Chitosan as a Way of Enhancing Hydride-Forming and Hydride-Accumulating Properties of Titanium .....	99

№ 3

<i>Istomina A. S., Bushkova O. V.</i> Polymer Binders for the Electrodes of Lithium Batteries. Part 1. Polyvinylidene Fluoride, its Derivatives and Other Commercialized Materials ...	115
<i>Berezhnaya A. G., Chernyavina V. V., Lepeschkin I. O.</i> Electrochemical Properties of the Composite Electrodes Containing Nanoparticles of Copper Salts .....	132
<i>Kamenev Yu. B., Chunts N. I.</i> Accelerated Model of Charging of Lead-Acid Batteries. 4. Pulse Charge with Asymmetrical Current, Gas Evolving and Service Life .....	146
<i>Zhuravlev V. D., Shchekoldin S. I., Andrjushin S. E., Sherstobitova E. A., Nefedova K. V., Bushkova O. V.</i> Electrochemical Characteristics and Phase Composition of Lithium-Manganese Oxide Spinel with Excess Lithium $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .....	157

№ 4

<i>Istomina A. S., Bushkova O. V.</i> The Polymer Binders for the Electrodes of Lithium Batteries. Part 2. Synthetic and Natural Polymers .....	175
<i>Lukyanova V. O., Gots I. Yu.</i> Analysis of the Influence of the Cathodic Polarization Value on the Amount of Hydrogen Sorption of Al-Sm with the Alloy of Electrochemical Measurements .....	206
<i>Abaturov M. A.</i> The Application of a Two-Sample Dispersion Method for the Analysis of Electrochemical Noises .....	214
<i>Izbasarova A. A., Burashnikova M. M.</i> Obtaining a Fibrous Polymeric Material from a Mixture of Polyvinylidene Fluoride and Polystyrene by Capillary-free Electrospinning for a Sealed Lead-Acid Accumulator Separator .....	219

**АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 20, 2020 г.**

- Абатуров М. А. № 4, с. 214  
Абдуллин В. Ф. № 2, с. 99  
Андрюшин С. Е. № 3, с. 157
- Байняшев А. М. № 1, с. 20  
Бережная А. Г. № 1, с. 33; № 3, с. 132  
Брудник С. В. № 1, с. 45  
Бурашникова М. М. № 2, с. 73; № 4, с. 219  
Бушкова О. В. № 3, с. 115, 157; № 4, с. 175
- Викулова М. А. № 1, с. 20
- Гаврикова С. О. № 1, с. 33  
Гнеденков С. В. № 1, с. 3  
Гороховский А. В. № 1, с. 20  
Горшков Н. В. № 1, с. 20  
Гоффман В. Г. № 1, с. 20  
Гоц И. Ю. № 4, с. 206
- Журавлев В. Д. № 3, с. 157
- Зо Лвин Ч. № 1, с. 20
- Иванов П. Д. № 2, с. 61  
Избасарова А. А. № 2, с. 73; № 4, с. 219  
Истомина А. С. № 3, с. 115; № 4, с. 175
- Каменев Ю. Б. № 3, с. 146  
Ковынёва Н. Н. № 1, с. 20  
Краснов В. В. № 1, с. 45  
Курамина Н. Ю. № 1, с. 45  
Курявый В. Г. № 1, с. 3
- Лепешкин И. О. № 3, с. 132  
Ли С. А. № 2, с. 68  
Лукьянова В. О. № 4, с. 206
- Майоров В. Ю. № 1, с. 3
- Макарова А. Д. № 1, с. 20  
Машталяр Д. В. № 1, с. 3  
Мостовой А. С. № 1, с. 45
- Негородов М. В. № 2, с. 61  
Нефедова К. В. № 3, с. 157
- Опра Д. П. № 1, с. 3
- Подгорбунский А. Б. № 1, с. 3  
Попова С. С. № 2, с. 99  
Пуцылов И. А. № 2, с. 61, 87
- Рыжикова Е. В. № 2, с. 68
- Севрюгин А. В. № 1, с. 20  
Синебрюхов С. Л. № 1, с. 3  
Скундин А. М. № 2, с. 68  
Слепцов В. В. № 1, с. 20  
Смирнов С. Е. № 2, с. 61, 87  
Соколов А. А. № 1, с. 3
- Устинов А. Ю. № 1, с. 3
- Фатеев С. А. № 2, с. 61, 87  
Фролова И. И. № 2, с. 99
- Хуссейн Али Хуссейн № 2, с. 99
- Целуйкин В. Н. № 1, с. 45
- Чернявина В. В. № 1, с. 33; № 3, с. 132  
Чунц Н. И. № 3, с. 146
- Шерстобитова Е. А. № 3, с. 157
- Щеколдин С. И. № 3, с. 157
- Яковлев А. В. № 1, с. 45  
Яковлева Е. В. № 1, с. 45

**AUTHORS OF THE VOLUME 20, 2020**

- Abaturov M. A. № 4, p. 214  
Abdullin V. F. № 2, p. 99  
Andrjushin S. E. № 3, p. 157
- Bainyashev A. M. № 1, p. 20  
Berezhnaya A. G. № 1, p. 33; № 3, p. 132  
Brudnik S. V. № 1, p. 45  
Burashnikova M. M. № 2, p. 73; № 4, p. 219  
Bushkova O. V. № 3, p. 115, 157  
Bushkova O. V. № 4, p. 175
- Chernyavina V. V. № 1, p. 33; № 3, p. 132  
Chunts N. I. № 3, p. 146
- Fateev S. A. № 2, p. 61, 87  
Frolova I. I. № 2, p. 99
- Gavrikova S. O. № 1, p. 33  
Gnedenkov S. V. № 1, p. 3  
Goffman V. G. № 1, p. 20  
Gorokhovskiy A. V. № 1, p. 20  
Gorshkov N. V. № 1, p. 20  
Gots I. Yu. № 4, p. 206
- Hussein Ali Hussein № 2, p. 99
- Istomina A. S. № 3, p. 115; № 4, p. 175  
Ivanov P. D. № 2, p. 61  
Izbasarova A. A. № 2, p. 73; № 4, p. 219
- Kamenev Yu. B. № 3, p. 146  
Kovyneva N. N. № 1, p. 20  
Krasnov V. V. № 1, p. 45  
Kuramina N. Y. № 1, p. 45  
Kuryavyi V. G. № 1, p. 3  
Kyaw Zaw Lwin № 1, p. 20
- Li S. A. № 2, p. 68  
Lukyanova V. O. № 4, p. 206
- Makarova A. D. № 1, p. 20  
Mashtalyar D. V. № 1, p. 3  
Mayorov V. Yu. № 1, p. 3  
Mostovoy A. S. № 1, p. 45
- Nefedova K. V. № 3, p. 157  
Negorodov M. V. № 2, p. 61
- Opra D. P. № 1, p. 3
- Podgorbunsky A. B. № 1, p. 3  
Popova S. S. № 2, p. 99  
Putsylov I. A. № 2, p. 61, 87
- Ryzhikova E. V. № 2, p. 68
- Sevryugin A. V. № 1, p. 20  
Shchekoldin S. I. № 3, p. 157  
Sherstobitova E. A. № 3, p. 157  
Sinebryukhov S. L. № 1, p. 3  
Skundin A. M. № 2, p. 68  
Sleptsov V. V. № 1, p. 20  
Smirnov S. E. № 2, p. 61, 87  
Sokolov A. A. № 1, p. 3
- Tseluikin V. N. № 1, p. 45
- Ustinov A. Yu. № 1, p. 3
- Vikulova M. A. № 1, p. 20
- Yakovleva E. V. № 1, p. 45  
Yakovlev A. V. № 1, p. 45
- Zhuravlev V. D. № 3, p. 157



Редактор *И. А. Кочкаева*  
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.

Подписной индекс издания 20844 в Объединенном каталоге «Пресса России», раздел 30 «Научно-технические издания. Известия РАН. Известия ВУЗов». Подписка онлайн в Интернет-каталоге «Пресса по подписке» ([www.akc.ru](http://www.akc.ru)).

---

Подписано в печать 25.03.2021. Подписано в свет 31.03.2021. Формат 60×84/8.  
Усл. печ. л. 6.76 (7.25). Тираж 500. Заказ 25-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 1 0 0 1