

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

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Electrochemical Energetics

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

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

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

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

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

ЭХЭ

**2025**

**ТОМ 25 № 1**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 25      № 1      2025**

Основан в 2001 г.      Founded in 2001  
Выходит 4 раза в год      4 issues per year

**ISSN 1608-4039**

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

***Electrochemical Energetics***  
**Volume 25      No. 1      2025**

**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:**

канд. техн. наук *Д. В. Агафонов* (Россия)  
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (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 *Н. В. Косова* (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)  
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, акад. 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:**

Cand. Sci. (Techn.) *Dmitrii V. Agafonov*  
Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volfkovich* (Russia)  
Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (Russia)  
Dr., Associate Professor *Ambesh Dixit* (India)  
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovol'skii* (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)  
Dr. Sci. (Chem.) *Nina V. Kosova*  
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)  
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)  
Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)  
Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)  
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)  
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)  
Dr. Sci. (Chem.), Academician of RAS  
*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

**Address for Correspondence:**

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia  
Saratov State University,  
Institute of Chemistry  
Editorial Office «Electrochemical Energetics»  
Tel. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

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

Журнал 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 (категория К2, специальности: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

## СОДЕРЖАНИЕ

Кулова Т. Л., Скундин А. М.

Прогноз применения германия в литий-ионных аккумуляторах

3

Колосницын Д. В., Егорова Н. В., Ионина А. М., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С.

Электрохимические характеристики пакетных литий-серных ячеек. Влияние силы сжатия электродных модулей

10

Опра Д. П., Неумоин А. И., Синябрюхов С. Л., Соколов А. А., Гнеденков С. В.

Гибридный наноматериал на основе  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов

23

Макаров А. А., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Рзаев В. А., Гороховский А. В., Гоффман В. Г.

Импедансная спектроскопия голландитоподобного керамического композиционного материала системы  $\text{K}_2\text{O-MnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

33

## ХРОНИКА

XVIII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Сочи (федеральная территория Сириус), 7–12 октября 2024 г.)

45

XXII МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ. 11-й Международный Фрумкинский симпозиум по электрохимии (г. Сочи (федеральная территория Сириус), 8–11 октября 2024 г.)

48

Содержание журнала за 2024 г., том 24

51

Авторский указатель тома 24, 2024 г.

55

ISSN 1608-4039 (print)  
ISSN 1680-9505 (online)

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

Она содержит общую информацию о журнале: правила приема и оформления рукописей статей, порядок рецензирования, условия подписки, а также полные версии номеров журнала с 2012 г., аннотации статей и ключевые слова на русском и английском языках

CONTENTS

*Kulova T. L., Skundin A. M.*

Forecast for usage of germanium in lithium-ion batteries

3

*Kolosnitsyn D. V., Egorova N. V., Ionina A. M., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S.*

Electrochemical characteristics of lithium-sulfur pouch cells. Effect of compression force of electrode modules

10

*Opra D. P., Neumoin A. I., Sinebryukhov S. L., Sokolov A. A., Gnedenkov S. V.*  
Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based hybrid nanomaterial for the negative electrode of sodium-ion batteries

23

*Makarov A. A., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M., Rzaev V. A., Gorokhovskiy A. V., Goffman V. G.*

Impedance spectroscopy of hollandite-like ceramic composite material of K<sub>2</sub>O-MnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system

33

**CHRONICLE**

XVIII International conference “Current Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems” (Sochi (Sirius Federal Territory), October 7–12, 2024)

45

XXII MENDELEEV CONGRESS ON GENERAL AND APPLIED CHEMISTRY. 11th International Frumkin Symposium on Electrochemistry (Sochi (Sirius Federal Territory), October 8-11, 2024)

48

Table of contents 2024

53

Author index 2024

56

ISSN 1608-4039 (print)

ISSN 1680-9505 (online)

The electronic version of the journal is presented on the website: <https://energetica.sgu.ru/>

It contains general information about the journal: the rules for accepting and formatting manuscripts, the procedure for reviewing, subscription terms, as well as full versions of journal issues since 2012, abstracts of articles and keywords in Russian and English



Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 3–9

*Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 3–9

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-3-9>, EDN: HXITXI

Научная статья

УДК 544.6:621.355

## ПРОГНОЗ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин✉

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН*

*Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4*

**Кулова Татьяна Львовна**, доктор химических наук, заведующий лабораторией, [tkulova@mail.ru](mailto:tkulova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

**Скундин Александр Мордухаевич**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, [askundin@mail.ru](mailto:askundin@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

**Аннотация.** Германий является привлекательным элементом для анодов литий-ионных аккумуляторов. В настоящей статье рассматривается вопрос о его сырьевой доступности для аккумуляторной отрасли, в частности, применительно к России.

**Ключевые слова:** германий, литий-ионные аккумуляторы, распространённость германия, сырьевая доступность

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ по теме «Физикохимия и технология материалов электрохимической и биоэнергетики (FFZS-2022-0016)», регистрационный номер: 1021062110793-3-1.4.5;1.4.3.

**Для цитирования:** Кулова Т. Л., Скундин А. М. Прогноз применения германия в литий-ионных аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 3–9. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-3-9>, EDN: HXITXI

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

Article

## Forecast for usage of germanium in lithium-ion batteries

T. L. Kulova, A. M. Skundin✉

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS*

*31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia*

**Tatiana L. Kulova**, [tkulova@mail.ru](mailto:tkulova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

**Alexander M. Skundin**, [askundin@mail.ru](mailto:askundin@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

**Abstract.** Germanium is an attractive element for the anodes in lithium-ion battery. The current article discusses the issue of the availability of raw material for the battery industry, particularly in relation to Russia.

**Keywords:** germanium, lithium-ion batteries, germanium occurrence, availability of raw materials

**Acknowledgments.** The work is supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation on the topic “Physical chemistry and technology of materials for electrochemical and bioenergy (FFZS-2022-0016)”, registration number: 1021062110793-3-1.4.5;1.4.3.

**For citation:** Kulova T. L., Skundin A. M. Forecast for usage of germanium in lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 3–9 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-3-9>, EDN: HXITXI

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

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие сложилась до некоторой степени парадоксальная ситуация с прогностическим видением развития аккумуляторной области в «пост-литиевую эпоху». Подавляющее большинство экспертов считают, что бурный количественный рост производства литий-ионных аккумуляторов, связанный, в частности, с развитием электротранспорта, вскоре столкнётся с проблемой сырья [1, 2]. Чаще всего рассматривают проблемы с мировыми запасами кобальта и лития. Если использование кобальта в литий-ионных аккумуляторах в принципе не обязательно (кобальт используется в традиционных активных материалах положительных электродов и полностью отсутствует, например, в феррофосфате лития), то без использования лития в том или ином виде изготовить литий-ионный аккумулятор нельзя. Именно поэтому огромное внимание уделяется разработке и промышленному освоению натрий-ионных аккумуляторов как наиболее близких по времени представителей «пост-литиевой эпохи».

В то же время последнее десятилетие ознаменовалось повышенным интересом к применению германия в отрицательных электродах литий-ионных аккумуляторов взамен традиционного углерода. Преимущества германия по сравнению с графитом заключаются в более высокой теоретической ёмкости германия при взаимодействии с литием, которая составляет 1560 мА·ч/г (для графита эта величина составляет 372 мА·ч/г), относительно низком разрядном потенциале (около 0.5 В отн. Li/Li<sup>+</sup>), а также способности германия работать при повышенных плотностях тока (до 20°C) и при отрицательных температурах (до -50°C) [3–10]. Среди многих положительных качеств германия как активного материала часто указывается его сырьевая доступность (например, в [4] прямо сказано: Ge is abundant in the Earth's crust [Ge в изобилии содержится в земной коре]). Однако по многим данным содержание герма-

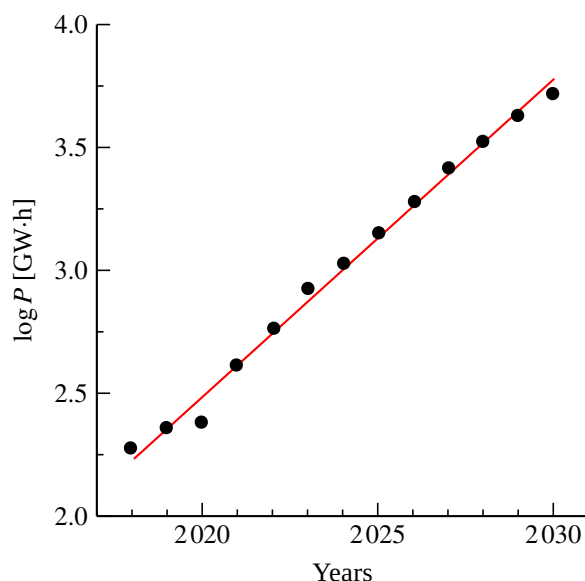
ния в земной коре более чем на порядок уступает содержанию лития, и с учётом сырьевых проблем с литием остаётся неясным утверждение об изобилии германия.

## ПРОБЛЕМЫ ГЕРМАНИЕВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Количественные данные о содержании германия в земной коре (кларки) разноречивы. Российская энциклопедия указывает на значение  $1.5 \cdot 10^{-4}\%$  (т. е. 1.5 ppm) [11]. Минимальное значение кларка германия (1.4 ppm) приводится в [12]. Значение кларка 1.5 ppm приводится также в [13–16]. В [17] указано, что кларк германия равен 1.6 ppm. В [18–21] кларк германия оценен в 7 ppm. Наконец, в энциклопедии [22] указано, что содержание германия в земной коре составляет 37 ppm (!). Конечно, кларки – важный, но не единственный и, тем более, не определяющий критерий сырьевой обеспеченности. Считая, что масса земной коры составляет  $2.8 \cdot 10^{19}$  тонн и принимая содержания германия в земной коре 1.5 ppm, получаем, что мировые запасы германия по современным оценкам составляют  $4 \cdot 10^{13}$  тонн. Для дальнейших оценок можно принять, что реальная ёмкость германия по обратимому внедрению лития составляет 1 А·ч/г [3], а среднее разрядное напряжение литий-ионного аккумулятора с германиевым анодом составляет 3.3 В. Таким образом, можно принять, что применение германия в литий-ионных аккумуляторах может обеспечить удельную энергию (в расчёте на расход германия) 3.3 Вт·ч/г, или 3.3 МВт·ч/т. Иными словами, мировых запасов германия хватило бы на производство литий-ионных аккумуляторов с общим энергозапасом  $3.3 \cdot 4 \cdot 10^{13}$  МВт·ч, или  $1.3 \cdot 10^{11}$  ГВт·ч.

Мировое производство литий-ионных аккумуляторов в 2023 г. оценивается в 800–850 ГВт·ч. В [1] приведены данные о фактическом производстве таких аккумуляторов в 2018–2022 гг. и прогноз до 2030 г. Эти

данные в полулогарифмическом масштабе приведены на рисунке.



Фактический (до 2022 г.) и прогнозируемый рост объёма мирового производства ( $P$ ) (в ГВт·ч) литий-ионных аккумуляторов (по данным [1])

The actual (up to 2022) and forecasted growth of the world production of lithium-ion batteries ( $P$  in GW·h). Replotted according to data of [1]

Как видно, предполагается экспоненциальный рост объёма производства с увеличением этого объёма в 16 раз за каждые 10 лет. Экстраполяция этой зависимости позволяет предположить, что в 2050 г. будут произведены литий-ионные аккумуляторы общим энергозапасом  $1.5 \cdot 10^6$  ГВт·ч, а в 2070 г. – с энергозапасом  $4.6 \cdot 10^8$  ГВт·ч. Даже с учётом малой надёжности такой экстраполяции видно, что мировых запасов германия хватит ещё на 2-3 поколения при полной замене углерода на германий.

Германий относится к категории рассеянных элементов. Не существует собственно германиевых руд, а германий содержится в рудах других металлов (мышьяка, галлия, олова, меди, цинка) в виде сопутствующего элемента. Германий в этих рудах находится в виде сульфидов, оксидов, гидроксидов, сульфатов, германатов и силикатов. Наибольшее значение имеют различные цинковые руды, в которых содержание германия может достигать до 100 ppm. Кро-

ме того, германий присутствует в золе некоторых видов бурых углей. Малое содержание германия в источниках приводит к тому, что суммарное количество рентабельно извлекаемого германия существенно меньше, чем его общее количество. Так, по данным [23], в настоящее время количество рентабельно извлекаемого германия оценивается в 119 тыс. т, в том числе 7 тыс. т из цинковых руд и 112 тыс. т из золы бурых углей. Важно отметить, что для производства германия из руд (например, на цинкоплавильных предприятиях) необходима дополнительная стадия обогащения руды, что повышает себестоимость цинка. Именно поэтому на таких предприятиях извлекается только около 3% германия, содержащегося в исходных рудах [24].

Германийсодержащие бурые угли встречаются только в некоторых месторождениях, наиболее важные из которых находятся в России и Китае. В некоторых пластах Павловского месторождения (недалеко от Владивостока) и месторождения Лин-кань содержание германия достигает до 450 и 850 ppm соответственно [25], тогда как среднее содержание германия в обычных углях составляет всего 2 ppm. Зола после сжигания таких углей может содержать до 5% германия. Однако специальная технология сжигания бурого угля с целью получения золы, обогащённой германием, экологически более вредна, чем обычная технология сжигания угля ради нагрева. Поэтому и из бурого угля в целом извлекается не более 3% содержащегося в нём германия.

Объём общемирового годового производства германия составлял около 80 т в 1991 г. и около 160 т в 2014 г., то есть не достигал  $10^{-9}\%$  от мировых запасов и составлял около 0.1% от оцененного количества рентабельно извлекаемого германия (отметим, что около 80% производства германия приходится на долю Китая, около 10% на долю Финляндии, около 5% – на долю России и около 3% – на долю США) [16, 24].

В настоящее время германий широко используется в производстве волоконной оптики, оптики инфракрасного диапазона, солнечных элементов, особо ярких светодиодов, жидкокристаллических дисплеев, детекторов гамма- и рентгеновского излучения, различных полупроводниковых устройств, а также катализаторов, в частности катализаторов полимеризации в производстве полиэтилентерефталата. В общем потребности в источниках германия для обеспечения перечисленных производств заметно превышают возможности производства первичного германия, поэтому широко развиты процессы рециклинга (регенерации, вторичной переработки). Примерно 30% германия получают именно таким способом [15]. В основном регенерации подвергаются отходы производства волоконной и инфракрасной оптики.

Как извлечение первичного германия из рудных концентратов или золы, так и его регенерация чаще всего проводится гидрометаллургическим способом, включающим стадии выщелачивания, концентрирования щелоков, выделения германия и его очистки. Очень широко распространено выщелачивание водой и водными растворами, причём эффективность выщелачивания сильно зависит от природы выщелачивающего агента. Например, при выщелачивании золы бурого угля, содержащей 356 ppm германия, водными растворами NaOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, катехола (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) и щавелевой кислоты (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) извлекалось 23.3, 36, 54.5, 65 и 79.2% германия соответственно [26]. Для выделения германия из щелоков или обрабатывают щелока концентрированной соляной кислотой и отгоняют летучий GeCl<sub>4</sub>, или осаждают сероводородом или дубильной кислотой, или используют технологию ионного обмена.

Положение России по обеспечению германием (по крайней мере, для литий-ионных аккумуляторов) довольно оптимистично. По данным на 2011 г., запасы германия в освоенных месторождениях России составляют около половины соответствующи-

щих мировых запасов [23]. В то же время современный объём производства литий-ионных аккумуляторов в России составляет сотые доли процента от мирового производства, и предполагается, что этот показатель возрастет к 2030 г. до 0.2% [1]. Основным источником германия в России являются бурые угли, на долю сульфидных руд приходится около 27% всей добычи [27]. Германийносные угли в России добываются в Приморском и Забайкальском краях, Сахалинской и Кемеровской областях. Наибольшее значение имеет разрез «Спецугли» Павловского месторождения [28], рентабельно извлекаемые запасы германия в котором оцениваются в 875 т (38% разведанных запасов всей России), т. е. более чем на два порядка превышают годовой объём российского производства германия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Германий остаётся весьма перспективным материалом для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Вопрос о сырьевом обеспечении производства германия для литий-ионных аккумуляторов имеет в значительной степени дискуссионный, если не спекулятивный характер. Запасов германия в земной коре может хватить на всё производство литий-ионных аккумуляторов на протяжении нескольких поколений. Но германий – рассеянный элемент, и годовой объём его современного производства не достигает 10<sup>-9</sup>% от его общего содержания в земной коре. Ничтожность объёмов производства по сравнению с потенциальными запасами определяется прежде всего технологической сложностью его извлечения. Несомненно, что технологический прогресс приведёт к кардинальному удешевлению добычи и производства германия и соответствующему росту его производства. Мощным стимулом такого технологического прогресса будет возрастающая потребность в германии, в частности для производства литий-ионных аккумуляторов.



# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы развития литий-ионных аккумуляторов в мире и в России // *Электрохимическая энергетика*. 2023. Т. 23, № 3. С. 111–120. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>
2. Grey C. P., Hall D. S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision // *Nat. Commun.* 2020. Vol. 11. P. 6279–6282. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19991-4>
3. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Применение германия в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах // *Электрохимия*. 2021. Т. 57, № 12. С. 709–742. <https://doi.org/10.31857/S0424857021110050>
4. Liu Y., Zhang S., Zhu T. Germanium-Based Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Chem-ElectroChem*. 2014. Vol. 1, iss. 4. P. 706–713. <https://doi.org/10.1002/celc.201300195>
5. Tian H., Xin F., Wang X., He W., Han W. High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for Lithium-ion Batteries // *J. Materiomics*. 2015. Vol. 1, iss. 3. P. 153–174. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.06.002>
6. Wu S., Han C., Iocozzia J., Lu M., Ge R., Xu R., Lin Z. Germanium-Based Nanomaterials for Rechargeable Batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55, iss. 28. P. 7898–7923. <https://doi.org/10.1002/anie.201509651>
7. Hu Z., Zhang S., Zhang C., Cui G. High performance germanium-based anode materials // *Coord. Chem. Rev.* 2016. Vol. 326. P. 34–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2016.08.002>
8. Hao J., Wang Y., Guo Q., Zhao J., Li Y. Structural Strategies for Germanium-Based Anode Materials to Enhance Lithium Storage // *Particle & Particle Systems Characterization*. 2019. Vol. 36, iss. 9. Article number 1900248. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201900248>
9. Liu X., Wu X.-Y., Chang B., Wang K.-X. Recent progress on germanium-based anodes for lithium ion batteries: Efficient lithiation strategies and mechanisms // *Energy Storage Mater.* 2020. Vol. 30. P. 146–169. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.010>
10. Loaiza L. C., Monconduit L., Seznec V. Si and Ge-Based Anode Materials for Li-, Na-, and K-Ion Batteries: A Perspective from Structure to Electrochemical Mechanism // *Small*. 2020. Vol. 16, iss. 5. Article number 1905260. <https://doi.org/10.1002/smll.201905260>
11. Большая Российская энциклопедия : в 30 т. М. : БРЭ, 2006. Т. 6. С. 684–685.
12. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // *Геохимия*. 1962. Т. 7. С. 555–571.
13. Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1964. Vol. 28, iss. 8. P. 1273–1285. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90129-2)
14. Adams J. H. Germanium and Germanium Compounds // *ASM Handbook* : in 10 vols. Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Detroit, Michigan, USA : ASM International, 1990. P. 733–738. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v02.a0001090>
15. Arroyo F., Fernández-Pereira C. Hydrometallurgical Recovery of Germanium from Coal Gasification Fly Ash. Solvent Extraction Method // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47, iss. 9. P. 3186–3191. <https://doi.org/10.1021/ie7016948>
16. Tao J., Tao Z., Zhihong L. Review on resources and recycling of germanium, with special focus on characteristics, mechanism and challenges of solvent extraction // *J. Cleaner Prod.* 2021. Vol. 294. Article number 126217. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126217>
17. Höll R., Kling M., Schroll E. Metallogenesis of germanium—A review // *Ore Geol. Rev.* 2007. Vol. 30, iss. 3–4. P. 145–180. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.034>
18. Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IX Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten // *Skrifter Norske Videnskaps-akademi i Oslo, I. Matematisk-naturvidenskapelig Klasse*. 1937. Bd. C1, H. 4. Utg. for Fridtjof Nansens fond 1938. 148 S.
19. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре // *Геохимия*. 1956. Вып. 1. С. 6–52.
20. Moskalyk R. R. Review of germanium processing worldwide // *Miner. Eng.* 2004. Vol. 17, iss. 3. P. 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.014>
21. Nguyen T. H., Lee M. S. A Review on Germanium Resources and its Extraction by Hydrometallurgical Method // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 2021. Vol. 42, iss. 6. P. 406–426. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1756795>
22. Encyclopedia of Earth Sciences : in 2 vols. / ed. E. J. Dasch. New York : Macmillan Reference USA, 1996. Vol. 1. 563 p.
23. Frenzel M., Ketris M. P., Gutzmer J. On the geological availability of germanium // *Miner. Depos.* 2014. Vol. 49, iss. 4. P. 471–486. <https://doi.org/10.1007/s00126-013-0506-z>
24. Patel M., Karamalidis A. K. Germanium: A review of its US demand, uses, resources, chemistry, and separation technologies // *Sep. Purif. Technol.* 2021. Vol. 275. Article number 118981. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118981>
25. Dai S., Finkelman R. B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future

prospects // *Int. J. Coal Geol.* 2018. Vol. 186. P. 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>

26. Arroyo F., Font O., Chimenos J. M., Fernández-Pereira C., Querol X., Coca P. IGCC fly ash valorisation. Optimisation of Ge and Ga recovery for an industrial application // *Fuel Process Technol.* 2014. Vol. 124. P. 222–227. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.004>

27. Вялов В. И., Олейникова Г. А., Наставкин А. В. Особенности распределения германия в уг-

лях Павловского месторождения // *Химия твёрдого топлива.* 2020. № 3. С. 42–49. <https://doi.org/10.31857/S0023117720030111>

28. Arbuzov S. I., Chekryzhov I. Yu., Spears D. A., Ilenok S. S., Soktoev B. R., Popov N. Yu. Geology, geochemistry, mineralogy and genesis of the Spetsugli high-germanium coal deposit in the Pavlovsk coalfield, Russian Far East // *Ore Geol. Rev.* 2021. Vol. 139. Article number 104537. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104537>

## REFERENCES

1. Kulova T. L., Skundin A. M. The Problems of Li-ion Batteries Development in Russia and Overworld. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 111–120 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>

2. Grey C. P., Hall D. S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision. *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, pp. 6279–6282. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19991-4>

3. Kulova T. L., Skundin A. M. Germanium in Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries (A Review). *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, iss. 12, pp. 1105–1137. <https://doi.org/10.1134/S1023193521110057>

4. Liu Y., Zhang S., Zhu T. Germanium-Based Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, 2014, vol. 1, iss. 4, pp. 706–713. <https://doi.org/10.1002/celc.201300195>

5. Tian H., Xin F., Wang X., He W., Han W. High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for Lithium-ion Batteries. *J. Materiomics*, 2015, vol. 1, iss. 3, pp. 153–174. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.06.002>

6. Wu S., Han C., Iocozzia J., Lu M., Ge R., Xu R., Lin Z. Germanium-Based Nanomaterials for Rechargeable Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, iss. 28, pp. 7898–7923. <https://doi.org/10.1002/anie.201509651>

7. Hu Z., Zhang S., Zhang C., Cui G. High performance germanium-based anode materials. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, vol. 326, pp. 34–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2016.08.002>

8. Hao J., Wang Y., Guo Q., Zhao J., Li Y. Structural Strategies for Germanium-Based Anode Materials to Enhance Lithium Storage. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2019, vol. 36, iss. 9, article no. 1900248. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201900248>

9. Liu X., Wu X.-Y., Chang B., Wang K.-X. Recent progress on germanium-based anodes for lithium ion batteries: Efficient lithiation strategies and mechanisms. *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 30, pp. 146–169. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.010>

10. Loaiza L. C., Monconduit L., Seznec V. Si and Ge-Based Anode Materials for Li-, Na-, and K-Ion

Batteries: A Perspective from Structure to Electrochemical Mechanism. *Small*, 2020, vol. 16, iss. 5, article no. 1905260. <https://doi.org/10.1002/smll.201905260>

11. *Great Russian Encyclopedia: in 30 vols.* Moscow, BRE, 2006, vol. 6. pp. 684–685 (in Russian).

12. Vinogradov A. P. Average contents of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust. *Geokhimiya* [Geochemistry], 1962, vol. 7, pp. 555–571 (in Russian).

13. Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, vol. 28, iss. 8, pp. 1273–1285. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90129-2)

14. Adams J. H. Germanium and Germanium Compounds. In: *ASM Handbook: in 10 vols. Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Detroit, Michigan, USA, ASM International, 1990, pp. 733–738. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v02.a0001090>

15. Arroyo F., Fernández-Pereira C. Hydrometallurgical Recovery of Germanium from Coal Gasification Fly Ash. Solvent Extraction Method. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, vol. 47, iss. 9, pp. 3186–3191. <https://doi.org/10.1021/ie7016948>

16. Tao J., Tao Z., Zhihong L. Review on resources and recycling of germanium, with special focus on characteristics, mechanism and challenges of solvent extraction. *J. Cleaner Prod.*, 2021, vol. 294, article no. 126217. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126217>

17. Höll R., Kling M., Schroll E. Metallogene-sis of germanium—A review. *Ore Geol. Rev.*, 2007, vol. 30, iss. 3-4, pp. 145–180. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.034>

18. Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Element. IX Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten. *Skripter Norske Videnskaps-akademi i Oslo, I. Matematisk-naturvidenskapelig Klasse*, 1937, Bd. C1, H. 4. Utg. for Fridtjof Nansens fond 1938. 148 S.

19. Vinogradov A. P. Patterns of chemical elements distribution in the earth's crust. *Geokhimiya* [Geochemistry], 1956, iss. 1, pp. 6–52 (in Russian).

20. Moskalyk R. R. Review of germanium processing worldwide. *Miner. Eng.*, 2004, vol. 17, iss. 3, pp. 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.014>
21. Nguyen T. H., Lee M. S. A Review on Germanium Resources and its Extraction by Hydrometallurgical Method. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 2021, vol. 42, iss. 6, pp. 406–426. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1756795>
22. Dasch E. J., ed. *Encyclopedia of Earth Sciences: in 2 vols.* New York, Macmillan Reference USA, 1996. Vol. 1. 563 p.
23. Frenzel M., Ketris M. P., Gutzmer J. On the geological availability of germanium. *Miner. Depos.*, 2014, vol. 49, iss. 4, pp. 471–486. <https://doi.org/10.1007/s00126-013-0506-z>
24. Patel M., Karamalidis A. K. Germanium: A review of its US demand, uses, resources, chemistry, and separation technologies. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, vol. 275, article no. 118981. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118981>
25. Dai S., Finkelman R. B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *Int. J. Coal Geol.*, 2018, vol. 186, pp. 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>
26. Arroyo F., Font O., Chimenos J. M., Fernández-Pereira C., Querol X., Coca P. IGCC fly ash valorisation. Optimisation of Ge and Ga recovery for an industrial application. *Fuel Process Technol.*, 2014, vol. 124, pp. 222–227. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.004>
27. Vyalov V. I., Oleinikova G. A., Nastavkin A. V. Distribution of Germanium in Coals of the Pavlovsk Deposit. *Solid Fuel Chem.*, 2020, vol. 54, pp. 163–169. <https://doi.org/10.3103/S0361521920030118>
28. Arbuzov S. I., Chekryzhov I. Yu., Spears D. A., Ilenok S. S., Soktoev B. R., Popov N. Yu. Geology, geochemistry, mineralogy and genesis of the Spetsugli high-germanium coal deposit in the Pavlovsk coalfield, Russian Far East. *Ore Geol. Rev.*, 2021, vol. 139, article no. 104537. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104537>

Поступила в редакцию 21.06.2024; одобрена после рецензирования 01.07.2024;  
принята к публикации 20.01.2025; опубликована 28.02.2025

The article was submitted 21.06.2024; approved after reviewing 01.07.2024;  
accepted for publication 20.01.2025; published 28.02.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 10–22

*Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 10–22

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-10-22>, EDN: KDCAEQ

Научная статья

УДК 541.136/.136.88

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАКЕТНЫХ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ ЯЧЕЕК. ВЛИЯНИЕ СИЛЫ СЖАТИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МОДУЛЕЙ

Д. В. Колосницын<sup>✉</sup>, Н. В. Егорова, А. М. Ионина, Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН*

*Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69*

**Колосницын Дмитрий Владимирович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [DKolosnitsyn@gmail.com](mailto:DKolosnitsyn@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>

**Егорова Надежда Васильевна**, младший научный сотрудник, [chydovanadya@gmail.com](mailto:chydovanadya@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-8095-6832>

**Ионина Алена Михайловна**, младший научный сотрудник, [aionina27@xmail.ru](mailto:aionina27@xmail.ru), <https://orcid.org/0009-0005-4842-7294>

**Кузьмина Елена Владимировна**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики, [kuzmina@anrb.ru](mailto:kuzmina@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

**Карасева Елена Владимировна**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией электрохимии, [karaseva@anrb.ru](mailto:karaseva@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

**Колосницын Владимир Сергеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимической энергетики, [kolos@anrb.ru](mailto:kolos@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

**Аннотация.** Изучено влияние размеров электродов, конструкции ячеек, силы сжатия электродных модулей на импеданс и разрядные характеристики литий-серных ячеек. Показано, что лабораторные дисковые (Swagelok Cell) и пакетные (Pouch Cell) ячейки с идентичными электродами обладают различными электрохимическими характеристиками – сопротивлением переноса заряда, разрядной ёмкостью и длительностью циклирования. Установлено, что разрядная ёмкость на 1-м цикле у дисковых ячеек и пакетных ячеек различается примерно на 20%. В процессе циклирования уменьшение ёмкости ячеек пакетной конструкции происходит быстрее. Циклирование ячеек пакетной конструкции в сжатом состоянии (аналогично дисковым ячейкам) не приводит к улучшению электрохимических характеристик пакетных ячеек.

**Ключевые слова:** литий-серная ячейка (аккумулятор), пакетная ячейка, импеданс, циклирование, кулоновская эффективность

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 124032600061-3 «Углеродные материалы и углерод-полимерные композиты как активные компоненты положительных и отрицательных электродов перспективных накопителей энергии. Синтез, строение, свойства», по теме № 122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии» и по договору нанонаучно-исследовательские работы с ООО «РЭНЕРА» № 463/795-Д от 21.11.2022 «Разработка технологии производства литий-серного аккумулятора». Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Химия».

**Для цитирования:** Колосницын Д. В., Егорова Н. В., Ионина А. М., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С. Электрохимические характеристики пакетных литий-серных ячеек. Влияние силы сжатия электродных модулей // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 10–22. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-10-22>, EDN: KDCAEQ

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

Article

**Electrochemical characteristics of lithium-sulfur pouch cells. Effect of compression force of electrode modules**

D. V. Kolosnitsyn<sup>✉</sup>, N. V. Egorova, A. M. Ionina, E. V. Kuzmina, E. V. Karaseva, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry UfRC RAS*

*69 build St. Prospect Oktyabrya, Ufa 450054, Russia*



**Dmitrii V. Kolosnitsyn**, DKolosnitsyn@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>  
**Nadezhda V. Egorova**, chydovanadya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8095-6832>  
**Alena M. Ionina**, aionina27@xmail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-4842-7294>  
**Elena V. Kuzmina**, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>  
**Elena V. Karaseva**, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>  
**Vladimir S. Kolosnitsyn**, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

**Abstract.** The effect of the electrode sizes, the cell design and the compression force of the electrode modules on the impedance and discharge characteristics of lithium-sulfur cells was studied. It was shown that Swagelok and pouch cells with identical electrodes have different electrochemical characteristics – charge transfer resistance, discharge capacity and cycling duration. It was found that the discharge capacity at the first cycle of Swagelok and pouch cells differs by 20% approximately. The capacity of pouch cells decreases faster during cycling. The cycling of pouch cells in a compressed state (similar to Swagelok cells) does not improve the electrochemical characteristics of pouch cells.

**Keywords:** lithium-sulfur cell (battery), pouch cell, impedance, cycling, Coulombic efficiency

**Acknowledgments.** The work is carried out according to the State assignment on the topics no. 124032600061-3 “Carbon materials and carbon-polymer composites as active components of positive and negative electrodes of promising energy storage devices. Synthesis, structure, properties” and no. 122031400252-2 “Electrode materials and electrolyte systems for advanced energy storage devices” and under the contract for research and development work with RENERA LLC No. 463/795-D dated 21.11.2022 “Development of production technology of lithium-sulfur battery”. The work was performed on the equipment of the CCU “Chemistry”.

**For citation:** Kolosnitsyn D. V., Egorova N. V., Ionina A. M., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Electrochemical characteristics of lithium-sulfur pouch cells. Effect of compression force of electrode modules. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 10–22 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-10-22>, EDN: KDCAEQ

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

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая система литий-сера является одной из наиболее перспективных для создания электрохимических аккумуляторов нового поколения, поскольку обладает высокой теоретической удельной энергией – 2600 Вт·ч/кг [1, 2].

Несмотря на существенные достижения в исследованиях химических, физико-химических и электрохимических процессов, протекающих в литий-серных ячейках при их заряде, разряде и хранении [3], коммерчески приемлемые литий-серные аккумуляторы (ЛСА) до сих пор не созданы.

Масштабирование электрохимических аккумуляторов от малогабаритных ячеек ёмкостью в несколько мА·ч до аккумуляторных ячеек ёмкостью в несколько А·ч и десятков А·ч требует решения множества технологических проблем [4, 5], одной из которых является проблема изготовления положительных и отрицательных электродов с большой единичной поверхностью, обладающих высо-

кой равномерностью распределения электрохимических свойств [6]. Другой проблемой является обеспечение равномерности прилегания положительных и отрицательных электродов.

Основные закономерности процессов, протекающих в ЛСА при их разряде, заряде и хранении, как правило, изучаются в лабораторных дисковых ячейках небольшой ёмкости типа CoinCell или Swagelok Cell. Площадь электродов в дисковых лабораторных ячейках не превышает 5–10 см<sup>2</sup>, а общая ёмкость – 20–30 мА·ч. Коммерческие аккумуляторы, которые используются в бытовой электронике, электромобилях, БПЛА и прочих устройствах, имеют большую ёмкость. Коммерческие аккумуляторы выпускаются в различных форм-факторах – цилиндрические или призматические в твёрдом корпусе либо в мягком корпусе. Для максимизации удельной энергии наиболее удобны призматические ячейки в мягком корпусе – пакетные ячейки (pouch cell) [7].

Различия в конструкции лабораторных дисковых ячеек типа swagelok и пакетных ячеек приводят к различиям в их электрохимическом поведении при зарядно-разрядном циклировании. В дисковых ячейках типа Swagelok Cell электродный модуль, состоящий из положительного и отрицательного электродов, разделённых сепаратором, размещён между шайбами из нержавеющей стали и равномерно сжимается с помощью пружин. В литий-серных ячейках (ЛСЯ) пакетной конструкции электродный модуль состоит из чередующихся слоёв литиевых и серных электродов, разделённых сепараторами, сжатие которых происходит за счёт действия внешнего атмосферного давления. Поскольку в процессе циклирования ЛСЯ происходят существенные объёмные изменения как на литиевом электроде из-за образования мелкодисперсных объёмных осадков, так и на серном электроде вследствие растворения серы и полисульфидов лития и из-за разницы в плотности элементарной серы и сульфида лития [8, 9], изменяется степень сжатия электродов, что может оказывать существенное влияние на закономерности электрохимических процессов и свойства ЛСЯ.

Из-за большей площади положительных электродов в пакетных ячейках (площадь одной стороны электрода порядка  $50 \text{ см}^2$  и более) по сравнению с площадью электродов в дисковых ячейках ( $\approx 5 \text{ см}^2$ ) в процессе изготовления положительных электродов большей площади в лабораторных условиях трудно обеспечить равномерность толщины и однородность активного слоя серного электрода и, как следствие, равномерное распределение тока по поверхности электрода в процессе зарядно/разрядного циклирования. Неравномерность распределения тока по поверхности серных электродов приводит к снижению эффективности использования серы с обычных 70–75% до 50–60% и менее [10]. Однако для достижения высокой плотности энергии ЛСЯ – более 300 Вт·ч/кг – эффективность использования серы должна быть более 70% для положительных электродов с поверхностной ёмкостью 4–6 мА·ч/см<sup>2</sup> и более [11].

С целью оценки действия различных факторов на характеристики литий-серных ячеек различной конструкции нами были проведены сопоставительные исследования влияния размеров электродов, конструкции ячеек, силы сжатия электродных модулей на их импеданс и разрядные характеристики ЛСЯ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований были литий-серные ячейки дисковой (Swagelok Cell) и пакетной (Pouch Cell) конструкции.

Отрицательные электроды как дисковых, так и пакетных ячеек были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Lithium, КНР), поверхность электродов была механически зачищена щеткой, сепаратором служил сепарационный материал Celgard®3501 (Celgard LCC, США).

В дисковых ячейках площадь положительного и отрицательного электрода составляла  $5 \text{ см}^2$ .

Электродный модуль пакетной ячейки состоял из двух односторонних серных электродов, между которыми был размещён электрод из литиевой фольги толщиной 100 мкм. Поверхностная ёмкость положительных электродов составляла  $2.2 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$ , суммарная площадь двух односторонних положительных электродов –  $90 \text{ см}^2$ . Площадь литиевого электрода с обеих сторон была равна  $96 \text{ см}^2$ .

Положительные электроды содержали элементарную серу – 70% вес., углеродную сажу (Ketjenblack EC600-JD (Nouryon, Китай)) – 10% вес., связующее (полиэтиленоксид, ММ  $4 \cdot 10^6$ ) – 20% вес.

В качестве электролита использовали 1М раствор  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  в сульфолане. Количество электролита составляло 3 мкл/мА·ч (S).

Все ячейки собирали в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха, остаточное содержание воды не превышало 20 ppm.

Условия циклирования пакетных ячеек: ток разряда и заряда – 0.05 С на первых трёх циклах, ( $0.103 \text{ мА} / \text{см}^2$ ), затем

0.1 С (0.2 мА/см<sup>2</sup>) в диапазоне потенциалов 1.5–2.8 В.

Условия циклирования дисковых ячеек: ток разряда и заряда – 0.1 С (0.2 мА/см<sup>2</sup>) в диапазоне потенциалов 1.5–2.8 В.

Циклирование и измерение импеданса проводили при 30°C, точность термостатирования ±0.1°C.

Съёмку импеданса ячеек осуществляли с помощью потенциостатов – гальваностатов с функцией измерения импеданса Р-45Х (SmartStat, Россия). Режим съёмки – возмущение потенциалом, амплитуда – 3 мВ относительно НРЦ, частотный диапазон – от 500 кГц до 100 мГц.

Для моделирования годографов импеданса ЛСЯ, как правило, используют электрические цепи, состоящие из последовательно соединённых сопротивлений, одной или нескольких RQ цепочек (параллельно соединённых сопротивлений и элемента постоянной фазы) и элемента постоянной фазы (рис. 1) [12–14].

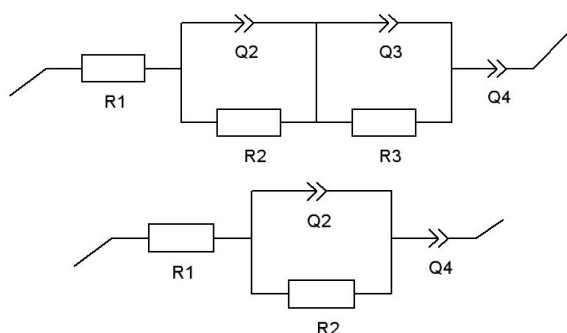


Рис. 1. Эквивалентные схемы для моделирования литий-серных ячеек

Fig. 1. The equivalent circuits for modeling of lithium-sulfur cells

Омическая часть импеданса, соответствующая сопротивлению электролита, моделируется сопротивлением (R1), полуокружность, характеризующая свойства положительного и отрицательного электродов, моделируется одной или несколькими, чаще всего двумя RQ цепочками (R2/Q2 и R3/Q3), низкочастотная ветвь годографа импеданса, характеризующая транспортные свойства электродов, моделируется элементом постоянной фазы (Q4).

Для сравнения значений параметров эквивалентных схем ЛСЯ различной конструкции, вычисленных из спектров электрохимического импеданса, их пересчитывали на единицу площади поверхности электродов. Поскольку площади поверхностей положительного и отрицательного электрода в пакетной ячейке различны (площадь отрицательного электрода с двух сторон – 96 см<sup>2</sup>, суммарная площадь двух положительных электродов – 90 см<sup>2</sup>), для расчёта удельного поверхностного сопротивления использовали площадь наименьшего электрода:

$$R_{\text{пов}} = R_{\text{общ}} \cdot S_{\text{электрода}},$$

где  $R_{\text{пов}}$  – сопротивление на единицу поверхности, Ом·см<sup>2</sup>;  $R_{\text{общ}}$  – сопротивление ячейки, Ом;  $S_{\text{электрода}}$  – площадь электрода, см<sup>2</sup>.

Поскольку экспоненциальный показатель элемента постоянной фазы принимал различные значения (0.24–0.93), пересчитывать его значения было бы не совсем корректно.

Исследования влияния степени сжатия электродного модуля на свойства ЛСЯ проводили в специальных контейнерах, оснащённых пружинным механизмом сжатия электродных модулей ячеек (рис. 2).

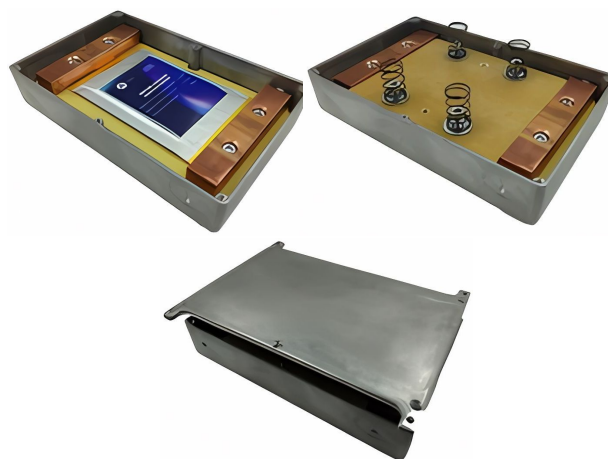


Рис. 2. Контейнер для ячеек пакетной конструкции с пружинным механизмом сжатия электродного модуля (цвет онлайн)

Fig. 2. The container for pouch cells with a spring mechanism for compression of the electrode module (color online)

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Годографы импеданса литий-серных ячеек как дисковой, так и пакетной конструкции после сборки и после выдержки в течение нескольких десятков часов представляли собой деформированные полуокружности с низкочастотной ветвью (рис. 3).

### Влияние времени хранения на импеданс литий-серных ячеек

После выдержки в течение суток форма годографов импеданса ячеек незначительно изменилась (рис. 3, б–в, табл. 1). Точки отсечки на высокочастотных частях годографов импеданса ЛСЯ после хранения смеща-

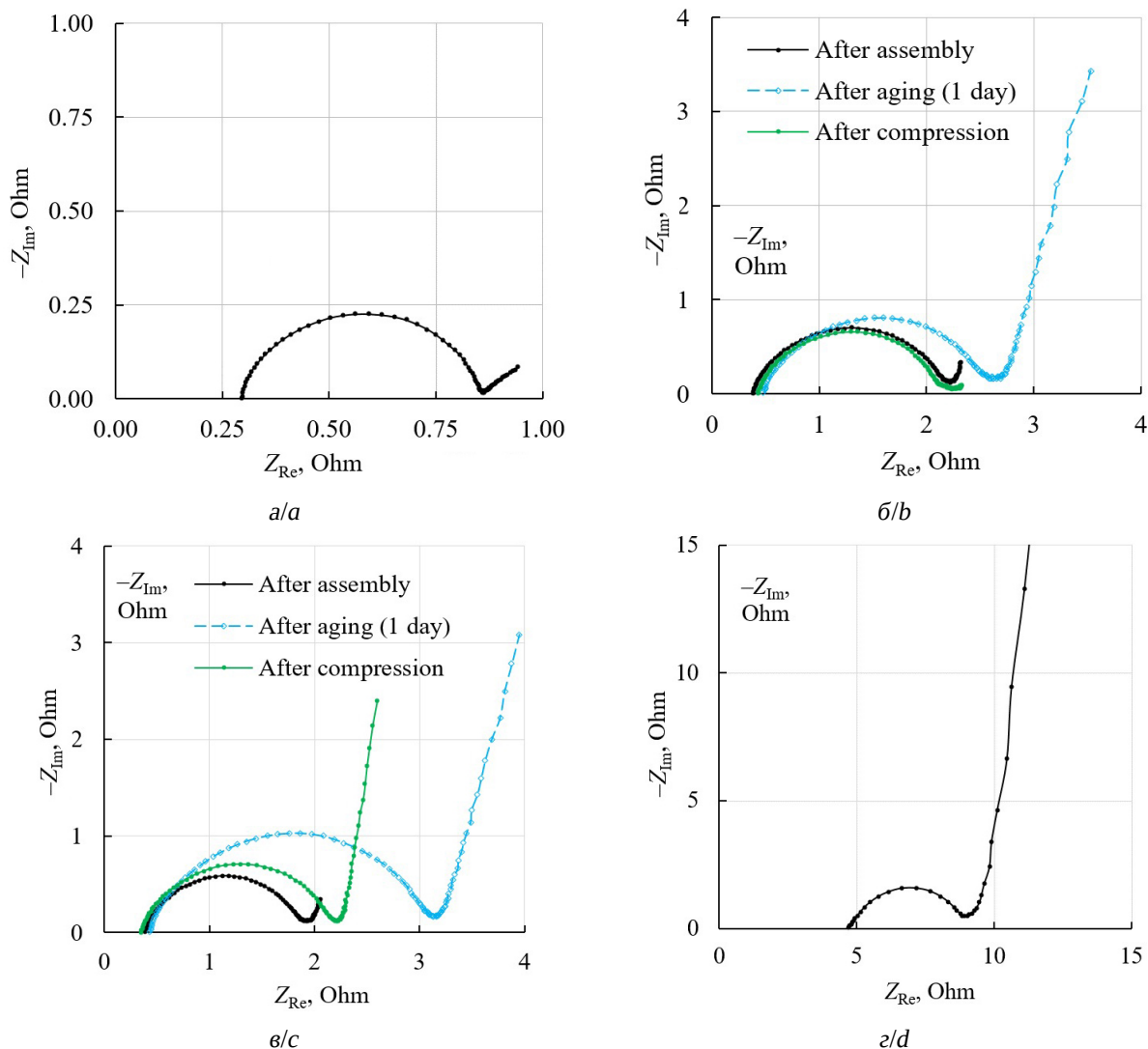


Рис. 3. Годографы импеданса ЛСЯ: а – пакетной конструкции без дополнительного сжатия; б – пакетной конструкции, пакетная ячейка помещена между двумя пластинами, сжатыми с помощью четырех пружин с усилием сжатия  $0.3 \text{ кг/см}^2$ ; в – пакетной конструкции, пакетная ячейка помещена между двумя пластинами, сжатыми с помощью четырех пружин с усилием сжатия  $1 \text{ кг/см}^2$ ; г – дисковой конструкции, усилие сжатия  $0.3 \text{ кг/см}^2$  (цвет онлайн)

Fig. 3. Impedance hodographs of lithium-sulfur cells: а – a pouch cell without additional compression; б – a pouch cell, where the cell is placed between two plates compressed by 4 springs with the compression force of  $0.3 \text{ kg/cm}^2$ ; в – pouch cell, where the cell is placed between two plates compressed by 4 springs with the compression force of  $1 \text{ kg/cm}^2$ ; г – Swagelok cell, where the cell is placed between two plates compressed by 4 springs with a compression force of  $0.3 \text{ kg/cm}^2$  (color online)



Таблица 1 / Table 1

Влияние времени хранения на параметры импеданса литий-серных ячеек пакетной конструкции

The effect of the storage time on the impedance parameters of lithium-sulfur pouch cells

Параметр	Отнесение	Рис. 3, б		Рис. 3, в	
		После сборки	Через сутки	После сборки	Через сутки
R1	Омическое сопротивление электролита и токовыводов	0.382, Ом	0.476, Ом	0.394, Ом	0.428, Ом
R2	Сопротивление переноса заряда на электродах	1.769, Ом	2.139, Ом	1.44, Ом	2.691, Ом
A2		$0.457 \cdot 10^{-3}$	$0.402 \cdot 10^{-3}$	$0.410 \cdot 10^{-3}$	$0.416 \cdot 10^{-3}$
n2		0.860	0.839	0.881	0.840
A4	Диффузия	0.844	0.415	0.915	0.464
n4		0.614	0.82	0.538	0.823

лись вправо, размер полуокружности и длина низкочастотной ветви увеличивались.

Сдвиг точек отсечки высокочастотных частей годографов импеданса свидетельствует об увеличении омического сопротивления ячеек, что может быть вызвано возрастанием вязкости электролита из-за растворения в нём серы и полиэтиленоксида, содержащихся в положительном электроде, при хранении ячеек.

Растворение серы и набухание полиэтиленоксида, содержащихся в положительном электроде, приводит к изменениям транспортных свойств положительного электрода, чем, скорее всего, и объясняется увеличение длины и формы низкочастотных ветвей импеданса. Если после сборки ячеек экспоненциальный показатель элемента постоянной фазы, моделирующий низкочастотную ветвь импеданса, был в диапазоне 0.5–0.6, что близко к идеальной диффузии (элемент постоянной фазы моделирует импеданс Варбурга при  $n = 0.5 \pm 0.2$ ), то после хранения ячеек в течении суток экспоненциальный показатель принимал значение 0.8–0.9, что близко к ёмкостному поведению элемента постоянной фазы (см. табл. 1).

Увеличение диаметра полуокружности годографов импеданса ЛСЯ может быть следствием увеличения сопротивления SEI на поверхности литиевых электродов в результате образования слоя сульфида

лития при взаимодействии металлического лития с растворенной в электролите серой.

#### *Влияние площади электродов и конструкции литий-серных ячеек на их импеданс*

В лабораторной дисковой литий-серной ячейке электродный модуль сжат пружиной между двумя дисками из нержавеющей стали. Это приводит к равномерному прилеганию положительных и отрицательных электродов.

В литий-серных ячейках пакетной конструкции электродные модули сжаты силами внешнего атмосферного давления. Из-за возможных неравномерностей по толщине и деформаций положительных и отрицательных электродов прилегание электродов может быть неравномерным, что может привести и к неравномерному распределению тока на различных участках электродов при их поляризации.

Площади электродов в дисковой и пакетной ячейках различаются почти на порядок – в дисковой ячейке активная площадь электродов составляла 5 см<sup>2</sup>, а в пакетной ячейке – около 90 см<sup>2</sup>.

Годографы импедансов дисковых и пакетных ячеек имеют схожую форму, но низкочастотная ветвь у дисковых ячеек более длинная и имеет больший угол наклона к оси абсцисс (см. рис. 3, г). Омическое сопротив-

ление на единицу поверхности (R1) пакетных ячеек (табл. 2) в 1.5 раза больше, чем дисковых ( $\approx 24$  и  $\approx 35$  Ом·см<sup>2</sup>), что может быть объяснено вкладом сопротивлений токовых выводов в общее сопротивление (сопротивление электролита и токовых выводов) пакетных ячеек.

Поверхностное сопротивление переноса заряда на электродах (R2) в пакетных ячейках на порядок выше по сравнению с дисковыми ячейками (см. табл. 2).

Столь большое различие в сопротивлении переноса заряда может быть объяснено высокой степенью неоднородности поверхности электродов с большой площадью. Кроме того, в ячейках с электродами дисковой формы будет менее заметен краевой эффект, так как соотношение площади электрода к его периметру у дисковых ячеек меньше, чем у ячейки с электродами прямоугольной формы (1.25 у дисковых электродов диаметром 5 см и 1.66 у прямоугольных электродов размером 5.8×7.8 см). Отметим, что проблема возникновения различий в значениях импеданса литий-серных ячеек с дисковыми и прямоугольными электродами требует проведения дополнительных исследований.

### Влияние давления сжатия электродных модулей на импеданс литий-серных ячеек

При сжатии пакетных ячеек отсечки на высокочастотных частях годографов импеданса (см. рис. 3, б и 3, в) сместились влево, что свидетельствует об уменьшении омического сопротивления ячеек. У ячейки с давлением сжатия 0.3 кг/см<sup>2</sup> омическое сопротивление уменьшилось на 0.05 Ом – с 0.48 до 0.43 Ом, а у ячейки с давлением сжатия 1 кг/см<sup>2</sup> – на 0.8 Ом – с 0.43 до 0.35 Ом. Уменьшение омического сопротивления, вероятнее всего, связано с уменьшением толщины слоя электролита между электродами вследствие улучшения их прилегания.

Также после сжатия пакетных ячеек на годографах их импеданса уменьшился диаметр полуокружности, что свидетельствует о снижении сопротивления переноса заряда на электродах, возможно, из-за улучшения контактов между частицами углерода, входящих в состав положительного электрода (углеродной сажи Ketjenbkack EC600-JD).

Выдержка ячейки и её сжатие также влияют и на низкочастотную ветвь импеданса, которая отражает транспортные свойства

Таблица 2 / Table 2

Параметры годографов импеданса ЛСЯ  
The parameters of the impedance hodographs of lithium-sulfur cells

Параметр	Отнесение	Дисковая ячейка (рис. 3, г)		Пакетная ячейка (рис. 3, б) Сила сжатия электродов – 0.3 кг/см <sup>2</sup>		Пакетная ячейка (рис. 3, в) Сила сжатия электродов – 1 кг/см <sup>2</sup>	
		На ячейку	На см <sup>2</sup>	На ячейку	На см <sup>2</sup>	На ячейку	На см <sup>2</sup>
R1	Омическое сопротивление	4.7 Ом	23.7 Ом·см <sup>2</sup>	0.382 Ом	34.6 Ом·см <sup>2</sup>	0.394 Ом	35.6 Ом·см <sup>2</sup>
R2	Сопротивление переноса заряда на электродах	4.3 Ом	21.4 Ом·см <sup>2</sup>	1.769 Ом	160 Ом·см <sup>2</sup>	1.44 Ом	130 Ом·см <sup>2</sup>
A2		$0.139 \cdot 10^{-3}$	–	$0.457 \cdot 10^{-3}$	–	$0.410 \cdot 10^{-3}$	–
n2		0.792	–	0.860	–	0.881	–
R3		0.58 Ом	2.9 Ом·см <sup>2</sup>	–	–	–	–
A3		0.049	–	–	–	–	–
n3	Диффузия	0.828	–	–	–	–	–
A4		0.039	–	0.844	–	0.915	–
n4		0.928	–	0.614	–	0.538	–

положительных электродов. Кроме изменения длины низкочастотной ветви изменяется и её форма (см. рис. 3, б, в), о чем свидетельствует и изменение значения экспоненциального коэффициента элемента постоянной фазы, используемого для моделирования низкочастотной части импеданса (табл. 3, 4).

*Влияние площади электродов  
и конструкции литий-серных ячеек  
на разрядные кривые*

Для оценки влияния давления сжатия электродного модуля ЛСЯ пакетной конструкции на его электрохимические характеристики нами были протестированы ячейки,

которые при циклировании сжимались с различной силой (0.3 и 1 кг/см<sup>2</sup>).

Разрядные кривые ЛСЯ различной конструкции (пакетных с различной силой сжатия электродных модулей и дисковой) имеют одинаковую форму (рис. 4). На 1-м цикле (рис. 4, а) наибольшая разрядная ёмкость, 1314 мА·ч/г(S), была получена для дисковой ячейки, а наименьшая, 1059 мА·ч/г(S), – для пакетной ячейки со сжатием 0.3 кг/см<sup>2</sup>. Пакетные ячейки без сжатия электродных модулей и со сжатием с усилием 1 кг/см<sup>2</sup> выдали примерно одинаковую ёмкость. Следует отметить, что пакетные ячейки со сжатием электродных модулей первые 3 цикла разряжались током 0.05 С (формовочные циклы),

**Таблица 3 / Table 3**

Параметры ЛСЯ пакетной конструкции, вычисленные из импеданса.

Сила сжатия электродного модуля 0.3 кг/см<sup>2</sup>

The parameters of the lithium-sulfur pouch cell, calculated from the impedance.

The compression force of the electrode module is 0.3 kg/cm<sup>2</sup>

Параметр	Отнесение	После сборки		После выдержки		После сжатия	
		на ячейку	на см <sup>2</sup>	на ячейку	на см <sup>2</sup>	на ячейку	на см <sup>2</sup>
R1	Омическое сопротивление электролита и токовыводов	0.382 Ом	34.6 Ом·см <sup>2</sup>	0.476 Ом	43.1 Ом·см <sup>2</sup>	0.42 Ом	38 Ом·см <sup>2</sup>
R2	Сопротивление переноса заряда на электродах	1.769 Ом	160 Ом·см <sup>2</sup>	2.139 Ом	193 Ом·см <sup>2</sup>	1.66 Ом	150 Ом·см <sup>2</sup>
A2		$0.457 \cdot 10^{-3}$	–	$0.402 \cdot 10^{-3}$	–	$0.350 \cdot 10^{-3}$	–
n2		0.860	–	0.839	–	0.865	–
A4	Диффузия	0.844	–	0.415	–	4.124	–
n4		0.614	–	0.82	–	0.247	–

**Таблица 4 / Table 4**

Параметры ЛСЯ пакетной конструкции, вычисленные из импеданса.

Сила сжатия электродного модуля 1 кг/см<sup>2</sup>

The parameters of the lithium-sulfur pouch cell, calculated from the impedance.

The compression force of the electrode module is 1 kg/cm<sup>2</sup>

Параметр	Отнесение	После сборки		После выдержки		После сжатия	
		на ячейку	на см <sup>2</sup>	на ячейку	на см <sup>2</sup>	на ячейку	на см <sup>2</sup>
R1	Омическое сопротивление	0.394 Ом	35.6 Ом·см <sup>2</sup>	0.428 Ом	38.7 Ом·см <sup>2</sup>	0.350 Ом	31.7 Ом·см <sup>2</sup>
R2	Сопротивление переноса заряда на электродах	1.44 Ом	130 Ом·см <sup>2</sup>	2.691 Ом	243 Ом·см <sup>2</sup>	1.849 Ом	167 Ом·см <sup>2</sup>
A2		$0.410 \cdot 10^{-3}$	–	$0.416 \cdot 10^{-3}$	–	$0.488 \cdot 10^{-3}$	–
n2		0.881	–	0.840	–	0.849	–
A4	Диффузия	0.915	–	0.464	–	0.606	–
n4		0.538	–	0.823	–	0.877	–

а дисковая ячейка и пакетная ячейка без сжатия электродных модулей разряжались током 0.1 С.

На 4-м цикле (см. рис. 4, б) наибольшую ёмкость также выдала дисковая ячейка, а наименьшую – пакетная ячейка со сжатием с усилием 1 кг/см<sup>2</sup>. Формаразрядных кривых у дисковой ячейки и у пакетных ячеек стала различна. В конце разряда, после низковольтного плато, уменьшение потенциала на дисковой ячейке идёт медленнее, чем у пакетных ячеек.

*Влияние площади электродов и конструкции литий-серных ячеек на изменение внутреннего поляризационного сопротивления ячейки в процессе заряда/разряда*

Величина внутреннего сопротивления является одним из важнейших параметров химических источников тока (ХИТ), поскольку именно от внутреннего сопротивления зависят потери при поляризации, особенно при больших токах.

Согласно ГОСТ 15596-82, различают внутреннее сопротивление ХИТ, омическое

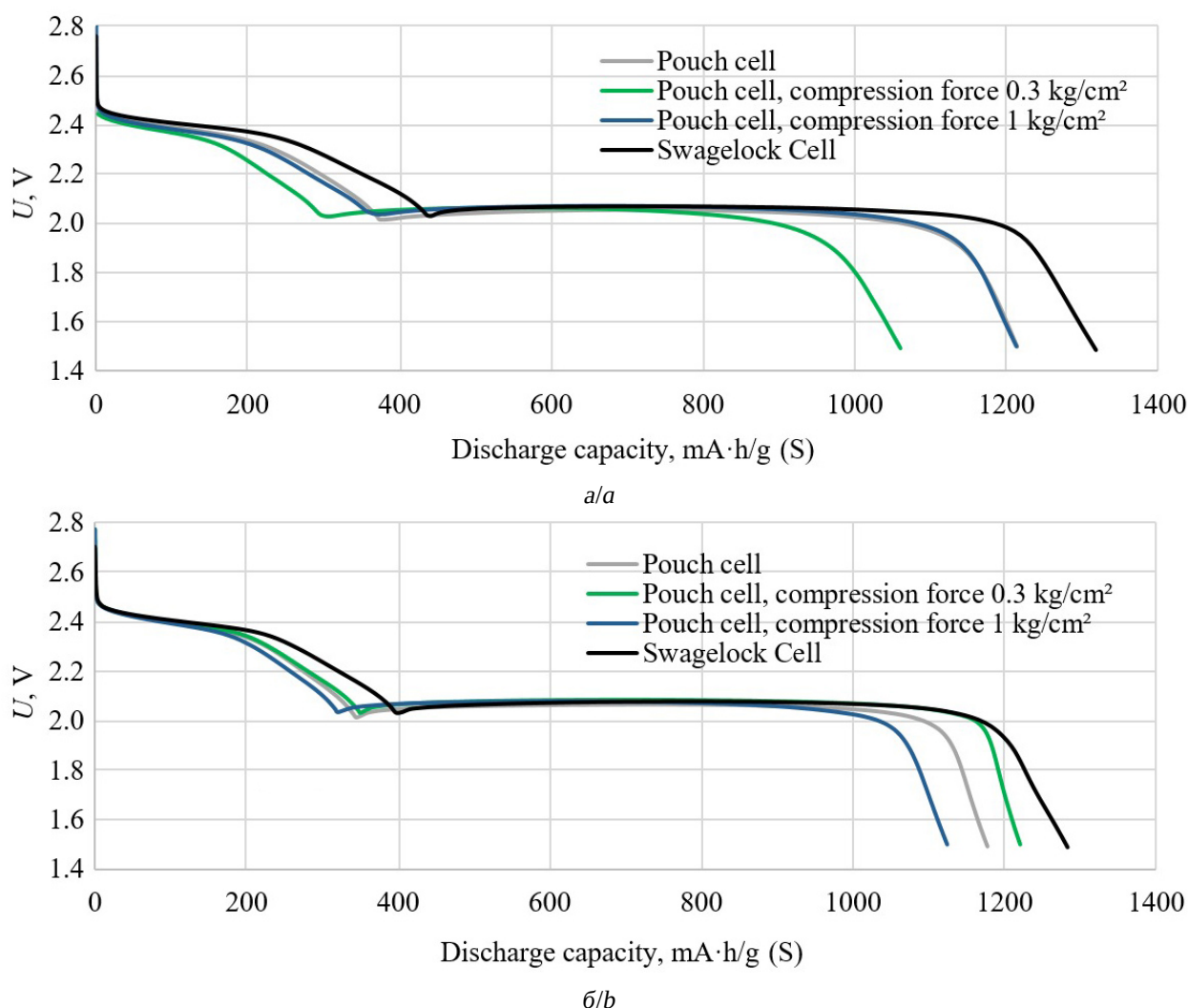


Рис. 4. Влияние силы сжатия ЛСЯ дисковой и пакетной конструкции на их разрядную ёмкость на 1-м (а) и 4-м (б) циклах (цвет онлайн)

Fig. 4. The influence of the compression force of the lithium-sulfur Swagelok cell and pouch cell on their discharge capacity at the 1st (a) and 4th (b) cycles (color online)



сопротивление ХИТ и поляризационное сопротивление электрода ХИТ.

*Внутреннее сопротивление химического источника тока* – сумма омического сопротивления ХИТ и поляризационных сопротивлений его электродов.

*Омическое сопротивление химического источника тока* – сумма активных составляющих комплексного электрического сопротивления электролита, электродов и токоведущих деталей ХИТ.

*Поляризационное сопротивление электрода химического источника тока* – величина, численно равная отношению поляризации электрода к значению проходящего через электрод тока.

Омическая составляющая сопротивления аккумулятора зависит от физических свойств электролита и материалов электродов.

Поляризационное сопротивление электродов зависит от соотношения величины поляризующего тока и величин токов обмена протекающих электрохимических реакций,

концентрации реагентов и площади, доступной для электрохимических реакций.

Удельное внутреннее сопротивление источников тока, т. е. сопротивление, отнесённое к единице поверхности электродов, может быть вычислено по уравнению

$$R = \frac{|U_{ch} U_{dch}|}{|I_{ch}| + |I_{dch}|} S,$$

где  $U_{ch}$  – напряжение ХИТ при заряде;  $U_{dch}$  – напряжение ХИТ при разряде;  $I_{ch}$  – ток заряда;  $I_{dch}$  – ток разряда;  $S$  – площадь электродов,  $\text{см}^2$ .

При разряде литий-серных ячеек первоначальное удельное внутреннее сопротивление всех исследуемых ячеек (дисковой и пакетных ячеек с различным давлением сжатия) находилось в диапазоне 100–150 Ом·см<sup>2</sup> (рис. 5), что хорошо согласуется с данными, полученными методом спектроскопии электрохимического импеданса. При разряде ячеек примерно на 30% внутреннее сопротивление плавно увеличивается. Затем при дальнейшем разряде ячеек примерно до 80% сопротивление плавно уменьшается, а при разряде ячеек более

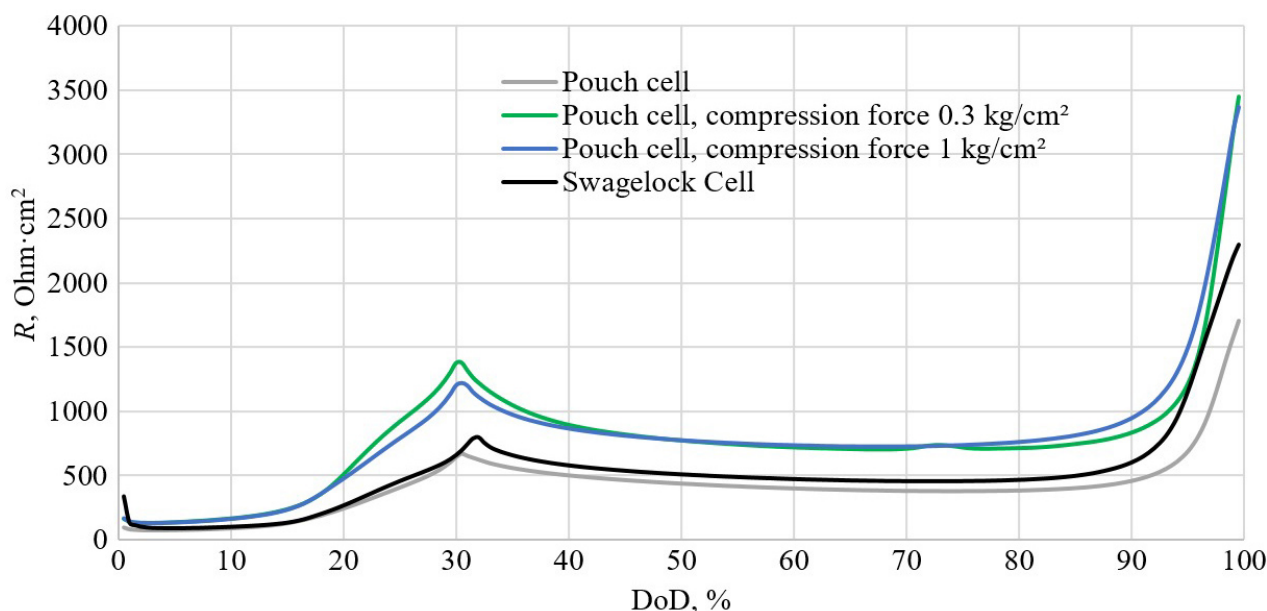


Рис. 5. Изменение внутреннего сопротивления пакетных ячеек с различной силой сжатия и дисковой ячейки на 2-м цикле (цвет онлайн)

Fig. 5. The change in the internal resistance of pouch cells with different compression force and Swagelok cell during the 2nd cycle (color online)

чем на 80% – увеличивается по экспоненте до 1.5–3.5 кОм·см<sup>2</sup>.

Максимум удельного внутреннего сопротивления при разряде на 30% вызван растворением образующихся полисульфидов лития в электролите, в результате чего электропроводность электролитного раствора снижается и определяется в основном электропроводностью концентрированных растворов образовавшихся полисульфидов лития в электролите. Однако если в диапазоне разряда от 0 до 10% внутреннее сопротивление у всех ячеек близко по значению, то при дальнейшем разряде скорость

изменения сопротивления у ячеек различной конструкции отличается. Величина максимального сопротивления различается практически в 2 раза – 700 Ом·см<sup>2</sup> у пакетной ячейки без сжатия электродного модуля и 1375 Ом·см<sup>2</sup> у пакетной ячейки с давлением сжатия 0.3 кг/см<sup>2</sup>.

Поскольку внутреннее сопротивление ячейки является суммой омического сопротивления и поляризационных сопротивлений её электродов, а сжатие ячейки оказывает влияние прежде всего на параметры положительного электрода, можно предположить, что разница в значениях внутренне-

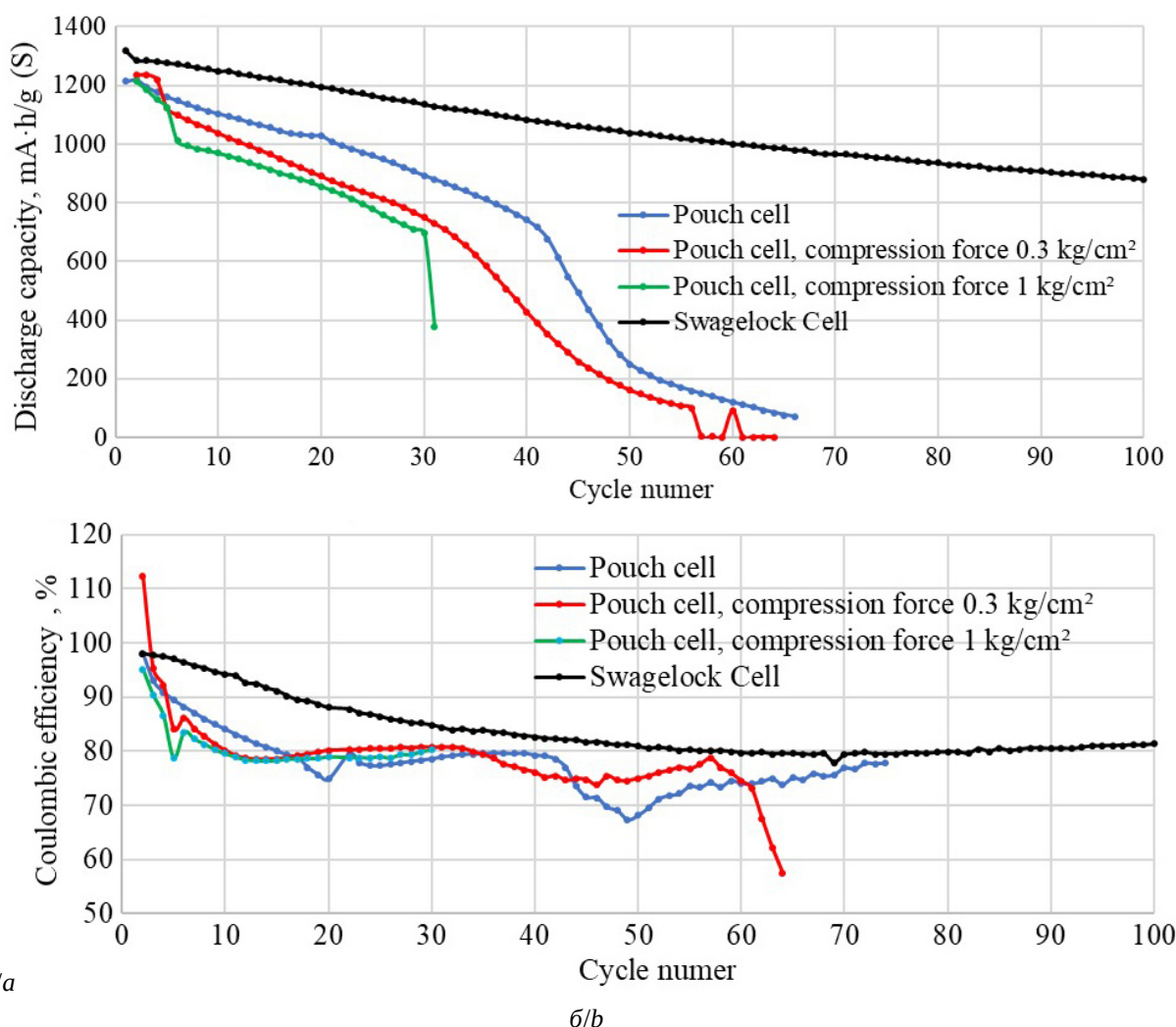


Рис. 6. Влияние величины поверхности электродов и конструкции литий-серных ячеек на снижение разрядной ёмкости (а) в процессе циклирования и на кулоновскую эффективность циклирования (б) (цвет онлайн)

Fig. 6. The influence of the electrode surface area and the design of lithium-sulfur cells on the decrease of the discharge capacity (a) during cycling and on the Coulombic efficiency (b) (color online)

го сопротивления ячеек вызвана различными значениями перенапряжения на положительном электроде.

*Влияние величины площади поверхности электродов и конструкции литий-серных ячеек на снижение разрядной ёмкости и кулоновскую эффективность в процессе циклирования*

Наибольшая длительность циклирования (рис. 6, а) была достигнута для дисковой ячейки (47 циклов до снижения до 80% от первоначальной ёмкости). Более медленный спад ёмкости у дисковой ячейки, скорее всего, обусловлен большим количеством электролита (4 мкл/мА·ч у дисковой ячейки и 3 мкл/мА·ч у пакетных ячеек) и более равномерным прилеганием положительного и отрицательного электрода друг к другу. На зависимости ёмкости пакетных ячеек с поджимом электродных модулей от количества зарядно-разрядных циклов наблюдается резкое уменьшение ёмкости после увеличения зарядного тока с 0.05 до 0.1 С на 4-м цикле (см. рис. 6). Уменьшение ёмкости пакетных ячеек в процессе циклирования происходит быстрее по сравнению с дисковой ячейкой. Также следует отметить, что более быстрый спад ёмкости наблюдается у ячейки с максимальным усилием сжатия (1 кг/см<sup>2</sup>), а самый медленный – у ячейки без сжатия электродного модуля.

Кулоновская эффективность циклирования дисковой ячейки также выше по сравнению с пакетными ячейками (рис. 6, б). Первые 70 циклов кулоновская эффективность дисковой ячейки снижается до ~80%, затем наблюдается увеличение кулоновской эффективности до ~90%. У пакетных ячеек первые 15 циклов идёт резкое уменьшение кулоновской эффективности с последующим замедлением её уменьшения и даже небольшим ростом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лабораторные дисковые (Swagelok Cell) и пакетные (Pouch Cell) ячейки с идентичны-

ми электродами обладают различными электрохимическими характеристиками – сопротивлением переноса заряда на электродах, разрядной ёмкостью и длительностью циклирования.

В процессе хранения сопротивление электролита и сопротивление переноса заряда увеличиваются. Увеличение сопротивления электролита может быть вызвано изменением физических свойств электролита – увеличением вязкости из-за растворения связующего и серы, находящихся в положительном электроде и, как следствие, уменьшением проводимости. Сопротивление переноса заряда, вероятнее всего, увеличивается из-за формирования на поверхности литиевого электрода пассивной плёнки, образующейся при взаимодействии металлического лития с компонентами электролитной системы и растворёнными серой и полисульфидами лития, а также из-за изменений свойств положительного электрода, вызванных набуханием связующего и частичным растворением серы. Оценить вклады отрицательных и положительных электродов в общий импеданс при импедансных исследованиях по двухэлектродной схеме не удаётся.

Разрядная ёмкость на 1-м цикле у дисковых и пакетных ячеек различается примерно на 20%. Разрядная ёмкость на 1-м цикле у пакетной ячейки лежит в диапазоне 1000–1200 мА·ч/г(S), а у дисковой – 1300 мА·ч/г(S). Различия в разрядной ёмкости дисковых и пакетных ячеек, вероятнее всего, вызваны неоднородностью свойств положительных электродов с большой поверхностью.

С увеличением силы сжатия ячеек пакетной конструкции омическое сопротивление и сопротивление переноса заряда на электродах ЛСЯ незначительно уменьшается.

В процессе длительного циклирования уменьшение ёмкости ячеек пакетной конструкции происходит быстрее (10–25 циклов до уменьшения ёмкости на 20%), чем дисковых (50 циклов до уменьшения ёмкости на 20%).

Циклирование ячеек пакетной конструкции в сжатом состоянии (аналогично дисковым ячейкам) не приводит к улучшению электрохимических характеристик пакетных ячеек. Скорее всего, худшие характеристики пакетных ячеек, по сравнению с дисковыми, вызваны неоднородностью положительных

электродов большой площади. Для достижения необходимых энергетических характеристик литий-серных аккумуляторов необходимо усовершенствовать состав положительных серных электродов и технологию их изготовления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Deng W., Phung J., Li G., Wang X. Realizing high-performance lithium-sulfur batteries via rational design and engineering strategies. *Nano Energy*, 2021, vol. 82, pp. 2211–2234. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105761>
2. Chen Z. X., Hou L. P., Bi C. X., Cheng Q., Zhang X. Q., Li B. Q., Huang J. Q. Failure analysis of high-energy-density lithium-sulfur pouch cells. *Energy Storage Materials*, 2022, vol. 53, pp. 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.07.035>
3. Privaldos O. L. A., Lee C., Kim J. W., Lee J. Exploring failure mechanism studies for lithium-sulfur battery pouch cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2024, vol. 45, article no. 101516. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101516>
4. Dörfler S., Althues H., Härtel P., Abendroth Th., Schumm B., Kaskel S. Challenges and Key Parameters of Lithium-Sulfur Batteries on Pouch Cell Level. *Joule*, 2020, vol. 4, pp. 539–554. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.02.006>
5. Jie Y., Tang C., Xu Y., Guo Y., Li W., Chen Y., Jia H., Zhang J., Yang M., Cao R., Lu Y., Cho J., Jiao S. Progress and Perspectives on the Development of Pouch-Type Lithium Metal Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, vol. 63, iss. 7, article no. e202307802. <https://doi.org/10.1002/anie.202307802>
6. Pathak A. D., Eunho C., Wonbong C. Towards the commercialization of Li-S battery: From lab to industry. *Energy Storage Materials*, 2024, vol. 72, article no. 103711. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103711>
7. Das S., Gupta N., Okpowe O., Choi A., Sweeny J., Olawale, Pol V. G. Optimization of the Form Factors of Advanced Li-S Pouch Cells. *Small*, 2024, vol. 20, iss. 31, article no. 202311850. <https://doi.org/10.1002/sml.202311850>
8. Chen Y., Choi S., Su D., Gao X., Wang G. Self-standing sulfur cathodes enabled by 3D hierarchically porous titanium monoxide-graphene composite film for high-performance lithium-sulfur batteries. *Nano Energy*, 2018, vol. 47, pp. 331–339.
9. Yang Y., Zheng G., Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, pp. 3018–3032.
10. Feng X., Tan S., Xin S. Critical material and device parameters for building a beyond-500-Wh/kg lithium-sulfur battery. *Next Materials*, 2025, vol. 6, article no. 100395. <https://doi.org/10.1016/j.nxm.2024.100395>
11. Ding N., Yang J., Li X., Liu Z., Zong Y. Engineering High-Performance Sulfur Electrode from Industrial Conductive Carbons. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, iss. 5, pp. 5515–5523.
12. Canas N. A., Hirose K., Pascucci B., Wagner N., Friedrich K. A., Hiesgen R. Investigations of lithium-sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 97, pp. 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.101>
13. Capkova D., Knap V., Strakova Fedorkova A., Stroe D.-I. Analysis of 3.4 Ah lithium-sulfur pouch cells by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, vol. 72, pp. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2022.05.026>
14. Kolosnitsyn V. S., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Mochalov S. E. A study of the electrochemical processes in lithium-sulphur cells by impedance spectroscopy. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 1478–1482. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.105>

Поступила в редакцию 22.11.2024; одобрена после рецензирования 25.11.2024; принята к публикации 20.01.2025; опубликована 28.02.2025  
The article was submitted 22.11.2024; approved after reviewing 25.11.2024; accepted for publication 20.01.2025; published 28.02.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 23–32

*Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 23–32

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-23-32>, EDN: UQLGAH

Научная статья

УДК 541.136

## ГИБРИДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ И $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д. П. Опра, А. И. Неумоин<sup>✉</sup>, С. Л. Синебрюхов, А. А. Соколов, С. В. Гнеденков

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН*

*Россия, 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, д. 159*

**Опра Денис Павлович**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией функциональных и электрохимически активных материалов, [dp.opra@ich.dvo.ru](mailto:dp.opra@ich.dvo.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

**Неумоин Антон Иванович**, младший научный сотрудник, [anton\\_neumoin@ich.dvo.ru](mailto:anton_neumoin@ich.dvo.ru), <https://orcid.org/0009-0000-1664-5450>

**Синебрюхов Сергей Леонидович**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией нестационарных поверхностных процессов, [sls@ich.dvo.ru](mailto:sls@ich.dvo.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

**Соколов Александр Александрович**, младший научный сотрудник, [aa.sokolov@ich.dvo.ru](mailto:aa.sokolov@ich.dvo.ru), <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>

**Гнеденков Сергей Васильевич**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, [svg21@hotmail.com](mailto:svg21@hotmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Аннотация.** Трититанат натрия,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , рассматривается как перспективный материал отрицательного электрода для безопасных натрий-ионных аккумуляторов. К преимуществам  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  относятся подходящее значение электродного потенциала и циклическая стабильность. Тем не менее, данный материал характеризуется невысокой удельной емкостью и низкой электронной проводимостью. Данная работа посвящена модификации  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  посредством его объединения с энергоемкой фазой  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Изучены структура, состав, морфологические особенности, электронные и электрохимические свойства полученного гибридного наноматериала  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** гибриды,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , натрий-ионные аккумуляторы, нанотрубки,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017). Электронно-микроскопические исследования проводили в ЦКП «Дальневосточный центр электронной микроскопии» в ННЦМБ ДВО РАН (г. Владивосток), ЦКП «Биотехнология и генетическая инженерия» в ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН (г. Владивосток) и ЦКП «Визуализация высокого разрешения» в Сколтехе (г. Москва), в том числе в рамках государственного задания Института химии Дальневосточного отделения РАН, утвержденного Минобрнауки России (№ FWFN(0205)-2022-0004).

**Для цитирования:** Опра Д. П., Неумоин А. И., Синебрюхов С. Л., Соколов А. А., Гнеденков С. В. Гибридный наноматериал на основе  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 23–32. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-23-32>, EDN: UQLGAH

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

Article

## $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based hybrid nanomaterial for the negative electrode of sodium-ion batteries

D. P. Opra, A. I. Neumoin<sup>✉</sup>, S. L. Sinebryukhov, A. A. Sokolov, S. V. Gnedenkov

*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*

*159 prosp. 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia*

**Denis P. Opra**, [dp.opra@ich.dvo.ru](mailto:dp.opra@ich.dvo.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

**Anton I. Neumoin**, [anton\\_neumoin@ich.dvo.ru](mailto:anton_neumoin@ich.dvo.ru), <https://orcid.org/0009-0000-1664-5450>

**Sergey L. Sinebryukhov**, [sls@ich.dvo.ru](mailto:sls@ich.dvo.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

**Alexander A. Sokolov**, [aa.sokolov@ich.dvo.ru](mailto:aa.sokolov@ich.dvo.ru), <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>

**Sergey V. Gnedenkov**, [svg21@hotmail.com](mailto:svg21@hotmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Abstract.** Sodium trititanate,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , is considered to be a promising material for the negative electrode of reliable sodium-ion batteries. The advantages of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  include suitable electrode potential and cycling stability. However, this material is characterized by the limited specific capacity and low electronic conductivity. The current work is devoted to modification of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  by combining it with the high-capacity  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  phase. The structure, the composition, the morphological features, the electronic and the electrochemical properties of the obtained  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based hybrid nanomaterial were studied in the work.

**Keywords:** hybrid,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , sodium-ion batteries, nanotubes,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

**Acknowledgments.** This work was carried out within the scopes of the grant No. 19-73-10017 from the Russian Science Foundation. The electron microscopic characterization was performed under state assignment (theme No. FWFN(0205)-2022-0004) of the Institute of Chemistry FEB RAS at the “Far Eastern Center for Electron Microscopy” (A. V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology FEB RAS), “Biotechnology and Genetic Engineering Research Center” (Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity FEB RAS), and “Advanced Imaging Core Faculty” (Skolkovo Institute of Science and Technology).

**For citation:** Opra D. P., Neumoin A. I., Sinebryukhov S. L., Sokolov A. A., Gnedenkov S. V.  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based hybrid nanomaterial for the negative electrode of sodium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 23–32 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-23-32>, EDN: UQL-GAH

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

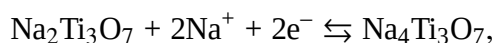
## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы стремительно растет научный интерес к разработке натрий-ионных аккумуляторов (НИА), обусловленный большей доступностью и низкой стоимостью сырья для их производства по сравнению с литий-ионными источниками питания. По распространенности на планете натрий занимает шестое место, а цена, например, карбоната натрия примерно в 100 раз ниже, чем цена карбоната лития. В основе работы НИА лежит тот же принцип (обратимая электрохимическая интеркаляция ионов металла в структуру материала электродов), что и в случае литий-ионных аккумуляторов. Это означает, что уже существующие производственные мощности при определенной корректировке могут быть использованы для создания натрий-ионных химических источников тока. Значение стандартного электродного потенциала натрия (–2.71 В отн. стандартного водородного электрода) сопоставимо с данным параметром лития (–3.04 В) [1]. Еще одним достоинством НИА является возможность использования более легкого по весу (почти в 2.4 раза) и дешевого алюминиевого токосъемника для отрицательного электрода (анода) вместо медного [1,2]. С другой стороны, ион натрия примерно в 1.3 раза больше (1.02 Å), чем ион лития (0.76 Å) [3]. Это предъявля-

ет повышенные требования к устойчивости структуры материалов, используемых в качестве электродов НИА. В то же время малый радиус иона  $\text{Li}^+$  является причиной более сильной сольватации этого иона в электролите, нежели иона натрия (радиус сольватированных ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в пропиленкарбонате равен 4.8 и 4.6 Å соответственно) [4]. Это означает меньшую энергию активации и более быструю диффузию при переходе ионов натрия через пассивирующие твердо-электролитные слои на электродах в сравнении с ионами лития. Сегодня считается, что НИА вполне способны составить конкуренцию дорогостоящим ЛИА и неэкологичным свинцовым аккумуляторам в таких областях, как автономное и аварийное энергообеспечение, возобновляемая энергетика, электро-транспорт и т. п.

Разработка натрий-ионных аккумуляторов во многом сводится к поиску материалов для электродов, способных обеспечить необходимые показатели энергоемкости, мощности и циклического ресурса при соблюдении требований безопасности и экономической конкурентоспособности. Среди предлагаемых к применению анодных материалов для НИА привлекают внимание те, электрохимическая активность которых основана на редокс-переходе пары  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ , например:  $\text{NaTiOPO}_4$ ,  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [5–7]. Это

обусловлено устойчивостью их кристаллической структуры к внедрению и извлечению ионов  $\text{Na}^+$  при циклировании (например, объемные изменения структуры  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  при (де-)натрировании составляют приблизительно 6%) в сочетании с относительной простотой получения, доступностью компонентной базы и нетоксичностью. Среди вышеперечисленных титансодержащих материалов трититанат натрия,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , обладает некоторыми преимуществами, такими как сравнительно неплохая удельная емкость – 177 мА·ч/г в соответствии с уравнением

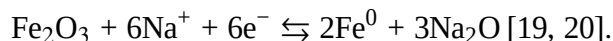


электродный потенциал (~0.3 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ) и ускоренный транспорт ионов [8, 9]. Однако  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , являющийся полупроводником с широкой запрещенной зоной (~3.3 эВ), обладает низкой электропроводностью, что ограничивает его мощностные характеристики как материала для анода НИА [10–12]. Кроме того, трититанат натрия по величине удельной емкости уступает твердому углероду (около 300 мА·ч/г при невысоких плотностях тока), интенсивно изучаемому в настоящее время.

В последние годы были предприняты усилия по улучшению электропроводности  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  за счет создания композиций с углеродными материалами (аморфный углерод, графен) и путем допирования различными элементами ( $\text{Nb}$ ,  $\text{F}$  и  $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ ) [13–15]. Уделяется большое внимание и созданию способов повышения удельной емкости трититаната натрия за счет создания композиций с энергоемкими веществами, такими как черный фосфор [16], соединениями переходных металлов, например  $\text{MoS}_2$  [17] и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [18]. Причем в этом случае ключевым моментом является сочетание наноразмерных фаз.

Высокодисперсные оксиды железа, особенно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификациях и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , активно применяются в различных областях. Их привлекательность объясняется также простотой, дешевизной, экологичностью, несложностью получения, что важно

и с точки зрения развития технологий электрохимических источников тока нового поколения («пост-литий-ионных»), в том числе НИА, для хранения энергии. Оксиды железа относятся к классу анодных материалов, электрохимический процесс в которых протекает с участием ионов натрия по конверсионному механизму с образованием наночастиц  $\text{Fe}$ , диспергированных в матрице из  $\text{Na}_2\text{O}$



В случае  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  этому процессу соответствует удельная емкость, равная 1007 мА·ч/г, что в пять раз выше, чем для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Недостатком таких веществ в роли анода НИА является небольшой циклический ресурс [21].

Целью настоящего исследования являлась разработка способа получения анодного материала для НИА с улучшенными электрохимическими показателями за счет объединения  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -фаза). Полученный при реализации этой стратегии гибридный наноматериал  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ – $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  продемонстрировал высокую удельную емкость и стабильность при циклировании с возможностью эксплуатации и при повышенных токовых нагрузках.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Формирование гибридной наноструктуры на основе  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  осуществляли в гидротермальных условиях. Навеску 0.4 г  $\text{TiO}_2$  (99.7%; Sigma-Aldrich, США) диспергировали в 32 мл 10 М раствора  $\text{NaOH}$  (х. ч.; Экос-1, Россия) при ультразвуковом воздействии. Затем к взвеси добавили навеску 0.7 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.; Купавнареактив, Россия) при постоянном перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре. Гидротермальную обработку смеси проводили в 50 мл реакторе-автоклаве из политетрафторэтилена в корпусе из нержавеющей стали при температуре 130°C в течение 20 ч. По окончании реакции и охлаждения реактора продукт темно-желтого цвета отфильтровывали центрифугированием, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH



и сушили 12 ч при  $120^\circ\text{C}$ . Процесс заканчивался термообработкой в атмосфере аргона при  $400^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, в результате которого образуется гибридный материал  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  темнокрасной окраски. Сравнение свойств синтезированного гибридного материала проводили с трититанатом натрия (здесь и далее по тексту образец обозначен как  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), полученным тем же способом, но без добавления в реакционную смесь  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Фазовый состав изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8-Advance фирмы Bruker (Германия) с использованием  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) по схеме Брэгга–Брентано. Обработку данных проводили в программном пакете DIFFRAC.EVA ver. 6 (Bruker, Германия) с помощью картотеки кристаллографических данных PDF (2015 г.). Изучение морфологических особенностей выполняли методами электронной микроскопии в сканирующем (СЭМ) и высокоразрешающем просвечивающем (ВПЭМ) режимах. СЭМ исследования проводили на микроскопе Sigma 300VP (Carl Zeiss, Германия) с использованием алюминиевой подложки с нанесенным углеродным слоем. ВПЭМ-исследования проводили на микроскопе Titan Themis Z (Thermo Fisher Scientific, США), работающем при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для ВПЭМ-исследований взвесь образца в ацетоне выдерживали в ультразвуковом диспергаторе в течение 1 мин. Далее несколько капель супернатанта наносили на золотую сетку с углеродным покрытием, предварительно обработанную в плазменной установке ( $\text{Ar} : \text{O}_2 = 3 : 1$ , об. ед.) в течение 30 с. Изображения электронной дифракции (ЭД) и ПЭМ светлого поля получали с использованием  $4\text{k}\times 4\text{k}$  CMOS камеры BM-Ceta. Элементный анализ и картирование методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) проводили с использованием системы из четырех широкоугольных рентгеновских детекторов Super-X. Оптоэлектронные свойства полученных образцов изучали методом спектрофотометрии с помощью спектрофотометра UV2600 (Shimadzu, Япония), оборудованного интегрирующей сферой

ISR-2600Plus, в интервале длин волн 200–1400 нм. Роль контрольного образца выполнял сульфат бария (ос.ч.; Nacalai Tesque, Япония).

Испытания электрохимических характеристик синтезированных материалов проводили на собранных элементах питания типоразмера CR2025. Ячейки собирали в заполненном аргоном (99.998%) и осушенном (содержание  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  составляло менее  $2 \text{ млн}^{-1}$ ) перчаточном боксе VBOX Pro (Vilitek, Россия). Рабочие электроды готовили по намазной технологии путем нанесения на алюминиевые подложки с помощью устройства AFA-III (MTI Corporation, США) смеси электроактивного компонента, связующего на основе поливинилденфторида и проводящего компонента в виде сажи марки Super P в массовом соотношении 8:1:1. Сформированные электродные листы сушили в печи до постоянной массы при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Электроды диаметром 15 мм вырубали из листов с применением инструмента GN-CP20 (Gelon, Китай). Масса активного вещества для типичного электрода составляла  $2\text{--}4 \text{ мг/см}^2$ . Роль противоэлектрода/электрода сравнения выполнял металлический натрий. Сепаратором служила стекловолоконная мембрана Whatman (Великобритания) класса GF/C. В качестве электролита использовали 1 М раствор  $\text{NaClO}_4$  в пропиленкарбонате с добавкой фторэтиленкарбоната (2 вес.%). Испытания элементов проводили при комнатной температуре гальваностатической поляризацией в диапазоне потенциалов 0.01–2.5 В (отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ) с использованием систем Analytical Celltest System (Solartron, Великобритания) и P-20X8 (ЭЛИНС, Россия). Циклирование осуществляли при различных токовых нагрузках от 0.1C до 4C ( $1\text{C} = 177 \text{ мА/г}$ ). Циклические вольтамперограммы (ЦВА) записывали при скорости развертки потенциала  $100 \text{ мВ/с}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных материалов  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Рефлек-

сы на рентгенограммах обоих образцов уширены, что затрудняет их интерпретацию. С другой стороны, записанные дифрактограммы сходны с таковыми для наноструктур, синтезированных гидротермальным методом из  $\text{TiO}_2$  и  $\text{NaOH}$ , и отождествляемых с обладающим моноклинной структурой (пространственная группа  $P2_1/m$ ) трититанатом натрия (JCPDS № 31-1329) [22,23]. Основываясь на этом, можно констатировать, что в состав синтезированных материалов входит фаза  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . В отличие от образца  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  дифракционная картина гибрида  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  помимо пиков трититаната натрия содержит рефлексы  $\alpha$ -фазы оксида железа(III) тригональной сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}c$  (JCPDS № 89-0599). Кроме того, на дифрактограмме гибрида сильно завышен и зашумлён фон, что соответствует сильной флуоресценции присутствующего оксида железа, инициируемой  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучением.

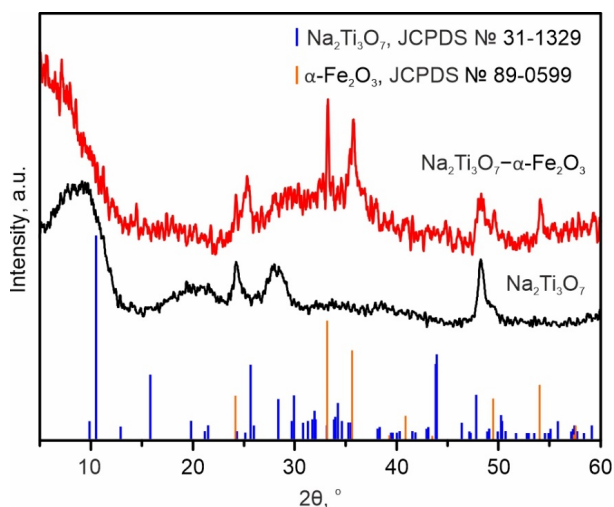


Рис. 1. Дифрактограммы гибридного материала  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и образца  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (цвет онлайн)

Fig. 1. The XRD diffraction patterns of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -based hybrid material and  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  sample (color online)

На рис. 2, а–г представлены данные морфологических исследований для гибрида  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Из данных (рис. 2, а) следует, что материал  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  образован макроразмерными агломератами. При большем увеличении (рис. 2, б) становится ясно, что эти агломераты состоят из нанотрубок

диаметром 7–10 нм. Трубки имеют стенки, состоящие, как правило, из трёх слоёв. Внутренний диаметр таких многостенных нанотрубок составляет 3.5–4 нм.

На рис. 2, в представлена микродифракционная картина для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Наиболее выраженные из дифракционных рефлексов на электроннограмме соответствуют межплоскостным расстояниям  $\sim 3.6$ , 3.0 и 1.9 Å. Кристаллические плоскости с такими расстояниями присутствуют в структуре  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ : (201) с  $d = 3.652$  Å, ( $\bar{3}01$ ) с  $d = 3.005$  Å и (020) с  $d = 1.901$  Å по данным картотеки PDF (карточка JCPDS № 31-1329). Также анализируемая микродифракционная картина содержит два уширенных диффузных кольцевых рефлекса, соответствующих межплоскостным расстояниям  $\sim 2.5$  и 1.5 Å, которым отвечают семейства плоскостей (110) и (214)  $\alpha$ -фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Рис. 2, г иллюстрирует однородное распределение элементов Ti, Fe и O в образце  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что в обоих анализируемых образцах содержание натрия примерно на 35–40% ниже стехиометрического содержания в трититанате натрия, что, вероятно, объясняется наличием гидратированной формы ( $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) за счет обмена  $\text{Na}^+$  на  $\text{H}^+$ .

Для определения величины ширины запрещенной зоны анализируемых образцов записывали спектры диффузного отражения, которые перестраивали по методу Тауца (рис. 3) в приближении непрямых разрешенных электронных переходов с учетом преобразования Кубелки–Мунка. Экстраполяция линейных участков этих графиков на ось абсцисс позволяет получить следующие значения ширины запрещенной зоны: 3.29 эВ ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) и 2.19 эВ (гибрид  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Фиксируемое улучшение оптоэлектронных свойств гибридного материала вызвано, по всей видимости, наличием в нем гетероперехода между фазами  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ширина запрещенной зоны  $\alpha$ -фазы оксида железа(III), согласно [24], составляет 1.9–2.2 эВ. Такое различие в относительном положении зон проводимости и валентных зон трититаната натрия и  $\alpha$ -фазы оксида железа(III) делает возмож-

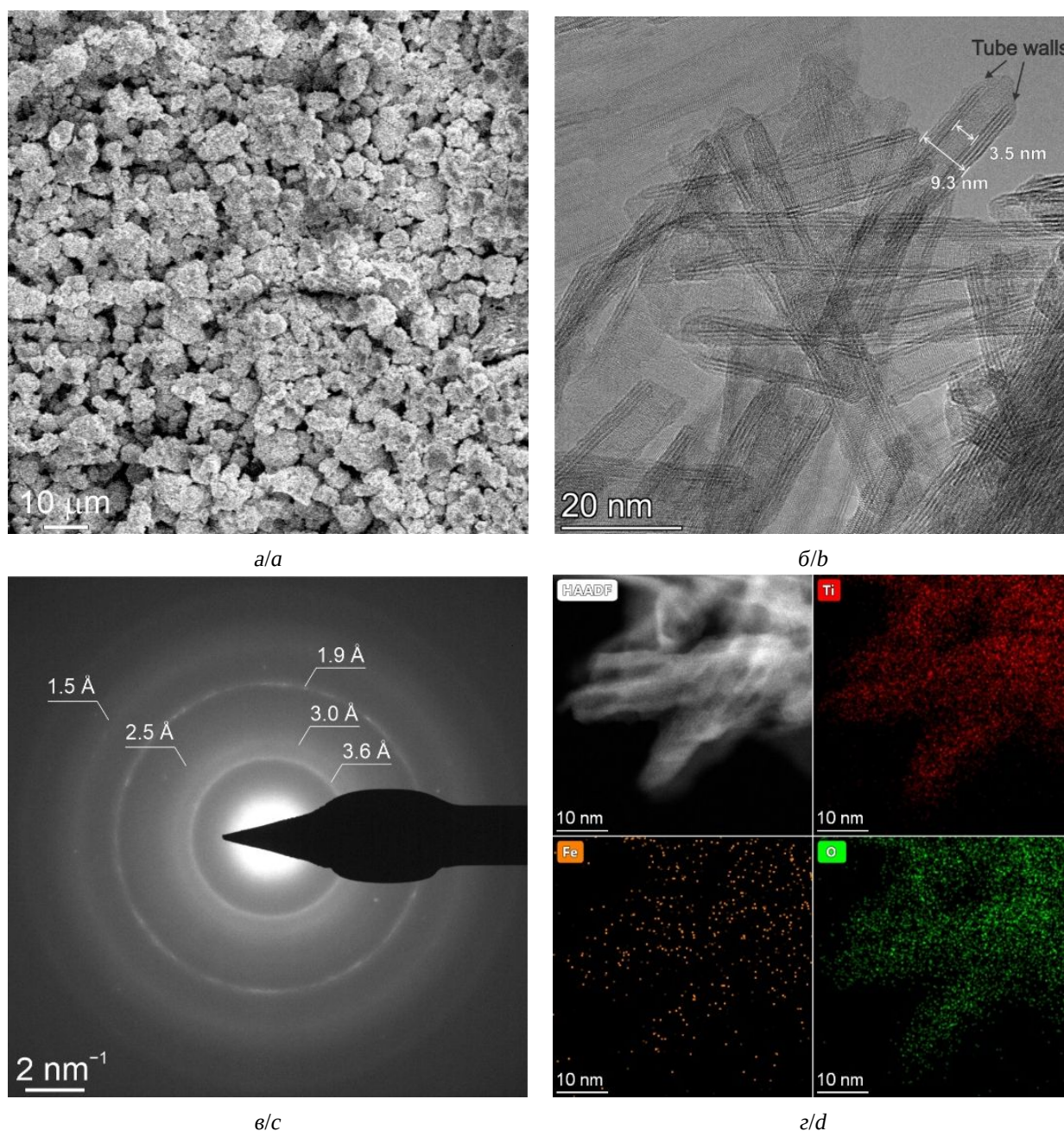


Рис. 2. СЭМ- (а) и ВПЭМ- (б) изображения  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , микродифракционная картина (в), карта распределения элементов Ti, Fe, O (г) и соответствующее изображение, полученное в режиме высокоугловой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле (HAADF) (цвет онлайн)

Fig. 2. The SEM (a) and HRTEM (b) images, SAED pattern (c), and elemental EDX mapping of Ti, Fe, O (d) with a corresponding HAADF STEM image for  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (color online)

ным переход электронов между  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Рис. 4, а иллюстрирует изменение емкости электрода из  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в течение первых 10 циклов заряда-разряда электрода при плотности тока 0.1C (17.7 мА/г).

Как следует из анализа графиков, нет полной сходимости в характере поведения зарядно-разрядных кривых для исследуемых образцов. Для обоих материалов фиксируются высокие необратимые потери на первом цикле. Причиной этого является разложение электролита



та на поверхности электрода с образованием твердоэлектролитного слоя (англ. – solid electrolyte interphase (SEI)) [25, 26]. Отчасти эти необратимые потери емкости регистрируются на протяжении и последующих 5–7 циклов, что можно объяснить эволюцией слоя SEI.

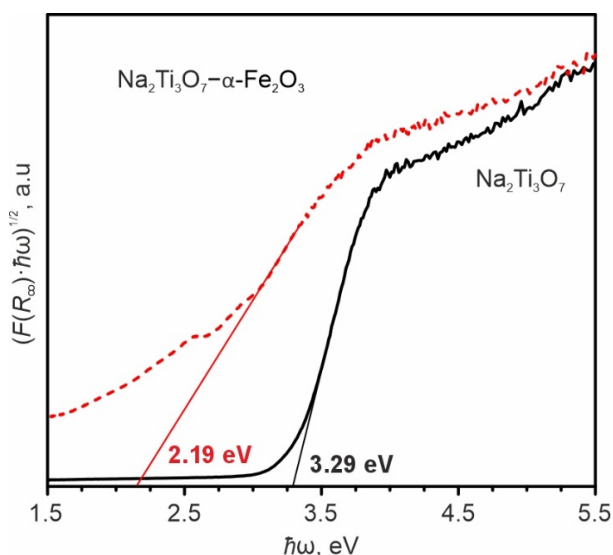


Рис. 3. Графики Тауца для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и гибрида  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (цвет онлайн)

Fig. 3. The Tauc plots for  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (color online)

На рис. 4, б приведены результаты циклирования электродов из гибридного наноматериала  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и образца  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  при различных токовых нагрузках от 0.1 до 4С. Начальные значения зарядной и разрядной емкости при 0.1С для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  составили 431 и 151 мА·ч/г, что отвечает кулоновской эффективности на уровне ~35%. В то же время на электроде из  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в ходе начальной стадии заряда-разряда при 0.1С получено 674 и 315 мА·ч/г. Кулоновская эффективность первого цикла для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  равна ~47%. В процессе последующего циклирования емкость электродов постепенно снижается. На десятом цикле в режиме 0.1С электроды на основе  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  демонстрируют, соответственно, следующие показатели обратимой (разрядной) емкости и эффективности: ~221 мА·ч/г и ~97.7%; ~145 мА·ч/г и ~95.4%. Достигнутая для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

разрядная емкость превышает не только таковую для образца  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , но и теоретически возможную для тритианата натрия (177 мА·ч/г). Это объясняется присутствием в составе гибрида оксида железа(III), натрирование которого сопровождается восстановлением железа(III) в матрице оксида натрия с емкостью 1007 мА·ч/г. Здесь надо указать, что, как отмечается в литературе [27–29], в случае  $\alpha$ -фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  первоначальное натрирование может происходить и с образованием фаз  $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ , электрохимическая активность которых и управляет токообразующим процессом на последующих циклах.

Благоприятный эффект от наличия  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в гибридном наноматериале сохраняется и при увеличении скорости циклирования (рис. 4, б). Так, при плотностях тока 0.5, 1, 2, 3 и 4С электрод на основе  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеет разрядную емкость в среднем 142, 117, 86, 64 и 52 мА·ч/г соответственно.  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  дает лишь примерно 103, 80, 42, 20 и 10 мА·ч/г при тех же токовых нагрузках. Рис. 4, в показывает зарядно-разрядные кривые для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , зарегистрированные при плотностях тока 0.5, 1, 2, 3 и 4С на 10-, 20-, 80-, 130-, 180- и 230-м циклах. Из этих данных следует, что в обоих случаях увеличение токовой нагрузки сопровождается возрастанием поляризации.

Однако уровень поляризации для исследуемых электродов различен: для гибрида  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  характерны меньшие отклонения потенциала. Это можно объяснить улучшенными электронными свойствами  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , как следует из данных спектрофотометрических измерений (см. рис. 3). Следует отметить, что гибридный материал  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  демонстрирует хорошую сохранность емкости при циклировании. Так, на 320-м цикле при плотности тока 0.5С обратимая разрядная емкость  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  равна 140 мА·ч/г (см. рис. 4, б).

На рис. 4, г приведены ЦВА-кривые, полученные на электроде из  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при скорости развертки 100 мкВ/с. Для начального цикла характерны существенные

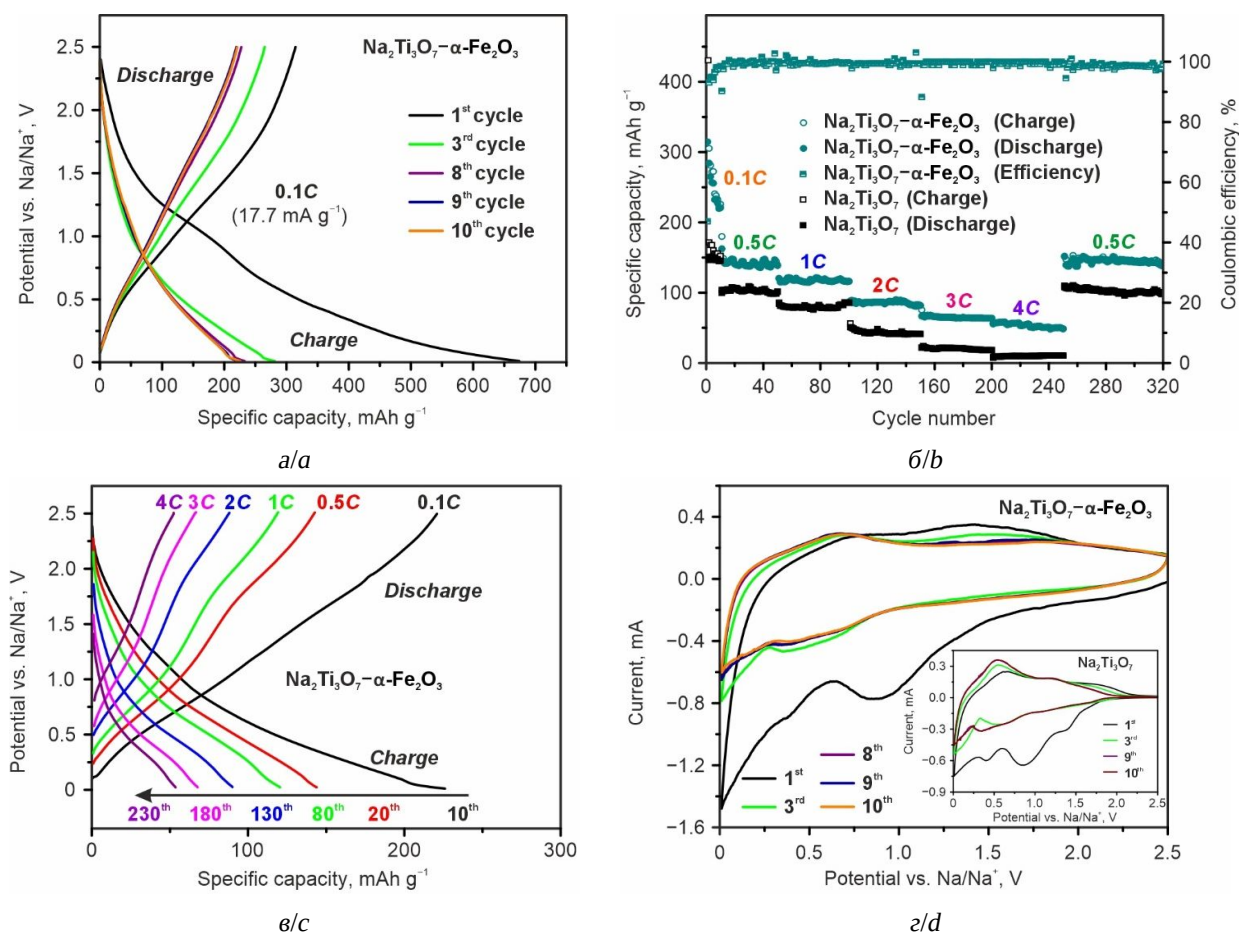


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые для первых 10-ти циклов для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 0.1C (а), зависимость емкости от номера цикла при различных плотностях тока для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (б), кривые заряда и разряда при токовых нагрузках от 0.5C до 4C (в) и ЦВА-данные при скорости развертки 100 мкВ/с для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (вставка) (г) (цвет онлайн)

Fig. 4. The charge-discharge curves for the initial 10 cycles of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  at 0.1C (a), the dependence of the capacity on the cycle number at different current densities for  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (b), the charge and discharge curves at current loads from 0.5C to 4C (c) and the CV data at the sweep rate of 100  $\mu\text{V/s}$  for  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (inset) (d) (color online)

необратимые потери емкости. На последующих циклах вклад необратимых процессов заметно снижается. Это согласуется с данными гальваностатических испытаний (см. рис. 4, а, б). Для всех зарегистрированных вольтамперограмм можно выделить несколько характерных потенциалов. В катодной области максимумы тока проявляются при 0.01–0.02 и 0.25–0.95 В. На анодной ветви ЦВА общим является протяженный пик с перегибом вблизи 0.6–0.7 В. Сравнительный анализ ЦВА для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 4, г) и  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (вставка к рис. 4, г) показывает, что доминирующие максимумы отвечают процессам

внедрения и извлечения ионов  $\text{Na}^+$  в/из структуру(ы)  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . В то же время в форме кривых для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  нет полной сходимости, в особенности при потенциалах положительнее 1.5 В. Натрирование  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  реализуется за счет редокс-превращений  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$  при потенциалах около 0.8–1.0 и 0.4–0.6 В соответственно. В обратном направлении реакции протекают в диапазонах 0.7–0.9 В ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ ) и 1.5–1.7 В ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) [27–29]. Следовательно, наблюдаемые различия в поведении ЦВА анализируемых образцов объясняются участием  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в токообразующем процессе.

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе предложен способ улучшения электрохимических характеристик трититаната натрия в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов за счет объединения с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -фаза). Гибридный наноматериал  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получен гидротермальной обработкой  $\text{TiO}_2$  (марки P25) и  $\text{FeCl}_3$  в 10М растворе  $\text{NaOH}$ . Сочетание  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  с фазой  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводит к повышению обратимой емкости. Так, при плотности тока 0.1С удельная емкость  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  составила примерно 220 и 145  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  соответствен-

но. Объединение  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны на  $\sim 1.1$  эВ. Это благоприятно влияет на транспорт носителей заряда, улучшая циклируемость при повышенных токовых нагрузках. В частности, при циклировании токами 0.5, 1, 2, 3 и 4С удельная емкость гибрида  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  равна около 142, 117, 86, 64 и 52  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  соответственно.  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  при тех же плотностях тока обеспечивает существенно меньшие значения удельной емкости: 103, 80, 42, 20 и 10  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ . Гибрид имеет хорошую циклическую стабильность; после 320 зарядно-разрядных циклов при 0.5С обратимая емкость составила 140  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Ko J. S., Doan-Nguyen V. V. T., Kim H.-S., Muller G. A., Serino A. C., Weiss P. S., Dunn B. S.  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Nanoplatelets and Nanosheets Derived from a Modified Exfoliation Process for Use as a High-Capacity Sodium-Ion Negative Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, iss. 2, pp. 1416–1425. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10790>
2. Dezhi Kong, Ye Wang, Shaozhan Huang, Yew Von Lim, Jun Zhang, Linfeng Sun, Bo Liu, Tupei Chen, Pablo Valdivia y Alvarado, Hui Ying Yang. Surface Modification of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Nanofibre Arrays by N-doped Graphene Quantum Dots as Advanced Anodes for Sodium-ion Batteries with Ultra-stable and High-rate Capability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, pp. 12751–12762. <https://doi.org/10.1039/C9TA01641D>
3. Yang D., Guo W., Guo F., Zhu J., Wang G., Wang H., Yuan G., Ma S., Wang B. Vacancy defect  $\text{MoSeTe}$  embedded in N and F co-doped carbon skeleton for high performance sodium ion batteries and hybrid capacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, vol. 90, pp. 652–664. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2023.11.027>
4. Kim E. J., Kumar P. R., Gossage Z. T., Kubota K., Hosaka T., Tatara R., Komaba S. Active material and interphase structures governing performance in sodium and potassium ion batteries. *Chemical Science*, 2022, vol. 13, iss. 21, pp. 6121–6158. <https://doi.org/10.1039/D2SC00946C>
5. Wang Y., Zhu W., Guerfi A., Kim C., Zaghib K. Roles of Ti in Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Frontiers in Energy Research*, 2019, vol. 7, pp. 1–12. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00028>
6. Wang W., Liu Y., Wu X., Wang J., Fu L., Zhu Y., Wu Y., Liu X. Advances of  $\text{TiO}_2$  as Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Materials Technologies*, 2018, vol. 3, article no. 1800004. <https://doi.org/10.1002/admt.201800004>
7. Doeff M. M., Cabana J., Shирpour M. Titanate Anodes for Sodium Ion Batteries. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2014, vol. 24, iss. 1, pp. 5–14. <https://doi.org/10.1007/s10904-013-9977-8>
8. Stenina I. A., Kozina L. D., Kulova T. L., Skundin A. M., Chekannikov A. A., Yaroslavtsev A. B. Synthesis and ionic conduction of sodium titanate  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, iss. 10, pp. 1235–1240. <https://doi.org/10.1134/S003602361610020X>
9. Dynarowska M., Kotwiński J., Leszczynska M., Marzantowicz M., Krok F. Ionic conductivity and structural properties of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  anode material. *Solid State Ionics*, 2017, vol. 301, pp. 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.002>
10. Bi R., Zeng C., Ma T., Etogo A., Wang X., Zhang L. Encapsulated hollow  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  spheres in reduced graphene oxide films for flexible sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 284, pp. 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.169>
11. Chen C.-C., Zhang N., Liu Y.-C., Wang Y.-J., Chen J. In-situ Preparation of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Nanosheets as High-Performance Anodes for Sodium Ion Batteries. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, vol. 32, iss. 1, pp. 349–355. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201512073>
12. Xie F., Zhang L., Su D., Jaroniec M., Qiao S.  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ @N-Doped Carbon Hollow Spheres for Sodium-Ion Batteries with Excellent Rate Performance. *Advanced Materials*, 2017, vol. 1700989, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1002/adma.201700989>
13. Chen Z., Lu L., Gao Y., Zhang Q., Zhang C., Sun C., Chen X. Effects of F-Doping on the Electrochemical Performance of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  as an Anode for Sodium-

Ion Batteries. *Materials*, 2018, vol. 11, iss. 11, article no. 2206. <https://doi.org/10.3390/ma11112206>

14. Chen J., Zhou X., Mei C., Xu J., Wong C. P. Improving the sodiation performance of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  through Nb-doping. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 224, pp. 446–451. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.094>

15. Xia J., Zhao H., Pang W. K., Yin Z., Zhou B., He G., Guo Z., Du Y. Lanthanide doping induced electrochemical enhancement of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  anodes for sodium-ion batteries. *Chemical Science*, 2018, vol. 9, iss. 14, pp. 3421–3425. <https://doi.org/10.1039/c7sc05185a>

16. Song T., Chen H., Xu Q., Liu H., Wang Y.-G., Xia Y. Black Phosphorus Stabilizing  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$  Each Other with an Improved Electrochemical Property for Sodium-Ion Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, vol. 10, iss. 43, pp. 37163–37171. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14971>

17. Wang S., Cao F., Li Y., Zhang Z., Zhou D., Yang Y., Tang Z.  $\text{MoS}_2$ -Coupled Carbon Nanosheets Encapsulated on Sodium Titanate Nanowires as Super-Durable Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Science*, 2019, vol. 6, iss. 10, article no. 1900028. <https://doi.org/10.1002/advs.201900028>

18. Wu Y., Wu J., Zhang S., Zhu L., Yan Z., Cao X. Enhanced sodium-ion storage with  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanoleafs. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, vol. 300, article no. 122247. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122247>

19. Li T., Qin A., Yang L., Chen J., Wang Q., Zhang D., Yang H. In Situ Grown  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Single Crystallites on Reduced Graphene Oxide Nanosheets as High Performance Conversion Anode for Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, iss. 23, pp. 19900–19907. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04407>

20. Song J., Maulana A. Y., Kim H., Yun B., Gim H., Jeong Y., An N., Futralan C. M., Kim J. N-doped graphitic carbon coated  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  using dopamine as an anode material for sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 921, article no. 166082. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166082>

21. Zhu G., Zhang X., Li Y., Zhao G., Xu H., Jin Z. A carbon-coated shuttle-like  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  heterostructure derived from metal-organic frameworks with high pseudocapacitance for ultrafast lithium storage. *Nanoscale Advances*, 2020, vol. 2, iss. 11, pp. 5201–5208. <https://doi.org/10.1039/D0NA00372G>

22. Kim G.-S., Kim Y.-S., Seo H.-K., Shin H.-S. Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2006, vol. 23, iss. 6, pp. 1037–1045. <https://doi.org/10.1007/s11814-006-0027-x>

23. Ferreira O. P., Souza Filho A. G., Mendes Filho J., Alves O. L. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2006, vol. 17, iss. 2, pp. 393–402. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000200025>

24. Seo O., Tayal A., Kim J., Song C., Chen Y., Hiroi S., Katsuya Y., Ina T., Sakata O., Ikeya Y., Takano S., Matsuda A., Yoshimoto M. Tuning of structural, optical band gap, and electrical properties of room-temperature-grown epitaxial thin films through the  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{NiO}$  ratio. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, iss. 1, article no. 4304. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41049-9>

25. Kulova T. L., Skundin A. M. The role of vinylene carbonate in functioning of lithium-ion and sodium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 117–131 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-117-131>

26. Koshkina A. A., Yaroslavtseva T. V., Urusova N. V., Reznitskikh O. G., Khrustalev M. A., Nefedova K. V., Zhuravlev V. D., Bushkova O. V. Lithium borates as a surface protective layer for lithium-manganese spinel. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 88–102 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-88-102>

27. Liu Z., Zhang X., Huang D., Gao B., Ni C., Wang L., Ren Y., Wang J., Gou H., Wang G. Confined seeds derived sodium titanate/graphene composite with synergistic storage ability toward high performance sodium ion capacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 379, article no. 122418. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122418>

28. Li H., Xu L., Sitinamaluwa H., Wasalathilake K., Yan C. Coating  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with graphene oxide for high-performance sodium-ion battery anode. *Composites Communications*, 2016, vol. 1, pp. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2016.09.004>

29. Kandula S., Bae J., Cho J., Son J. G. Gram-scale synthesis of rGO wrapped porous  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  as an advanced anode material for Na-ion batteries with superior cyclic stability. *Composites Part B: Engineering*, 2021, vol. 220, article no. 108995. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108995>

Поступила в редакцию 26.09.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 20.01.2025; опубликована 28.02.2025  
The article was submitted 26.09.2024; approved after reviewing 17.01.2025; accepted for publication 20.01.2025; published 28.02.2025



Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 33–44

*Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 33–44

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-33-44>, EDN: XCZYJY

Научная статья

УДК 546.56

## ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГОЛЛАНДИТОПОДОБНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ $K_2O-MnO-Cr_2O_3-TiO_2$

А. А. Макаров, Е. В. Третьяченко, М. А. Викулова, А. М. Байняшев,  
В. А. Рзаев, А. В. Гороховский, В. Г. Гоффман<sup>✉</sup>

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.  
Россия, 410054, Саратов, ул. Политехническая, д. 77

Макаров Алексей Алексеевич, аспирант, [aleksey.makw@gmail.com](mailto:aleksey.makw@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0006-6650-1440>

Третьяченко Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», [trev07@rambler.ru](mailto:trev07@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>

Викулова Мария Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», [vikulovama@yandex.ru](mailto:vikulovama@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

Байняшев Алексей Михайлович, аспирант, [ambal281191@gmail.com](mailto:ambal281191@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

Рзаев Валерий Али Рза оглы, аспирант, [Valeriy\\_rzaev@mail.ru](mailto:Valeriy_rzaev@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0005-0568-9649>

Гороховский Александр Владиленович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>

Гоффман Владимир Георгиевич, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов», [vgoff@mail.ru](mailto:vgoff@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

**Аннотация.** Методом импедансной спектроскопии исследованы электрохимические свойства керамического композита, в котором в качестве основной фазы присутствует голландитоподобный твёрдый раствор титаната калия-хрома. Изучены зависимости проводимости полученных композитов от температуры в диапазоне от 250 до 800°C. Определены энергии активации объёмной, межзёрненной проводимости и проводимости по объёмам зёрен. Также установлен фазовый состав композита и кристаллографические структуры отдельных фаз.

**Ключевые слова:** титанат калия, голландит, проводимость, межзёрненная проводимость, фазовый состав, параметры кристаллической решётки

**Для цитирования:** Макаров А. А., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Рзаев В. А., Гороховский А. В., Гоффман В. Г. Импедансная спектроскопия голландитоподобного керамического композиционного материала системы  $K_2O-MnO-Cr_2O_3-TiO_2$  // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 33–44. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-33-44>, EDN: XCZYJY

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

Article

## Impedance spectroscopy of hollandite-like ceramic composite material of $K_2O-MnO-Cr_2O_3-TiO_2$ system

A. A. Makarov, E. V. Tretyachenko, M. A. Vikulova, A. M. Bainyashev,  
V. A. Rzaev, A. V. Gorokhovsky, V. G. Goffman<sup>✉</sup>

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

Aleksey A. Makarov, [aleksey.makw@gmail.com](mailto:aleksey.makw@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0006-6650-1440>

Elena V. Tretyachenko, [trev07@rambler.ru](mailto:trev07@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>

Mariya A. Vikulova, [vikulovama@yandex.ru](mailto:vikulovama@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

Alexey M. Bainyashev, [ambal281191@gmail.com](mailto:ambal281191@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

Valerii A. Rzaev, [Valeriy\\_rzaev@mail.ru](mailto:Valeriy_rzaev@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0005-0568-9649>

Alexander V. Gorokhovsky, [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>

Vladimir G. Goffman, [vgoff@mail.ru](mailto:vgoff@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

**Abstract.** The electrochemical properties of a ceramic composite material in which a hollandite-like potassium-chromium titanate solid solution is presented as the main phase were studied using impedance spectroscopy. The dependences of the conductivity of the obtained composites on temperature in the range from 250 to 800°C were studied. The activation energies of volumetric, intergranular and grain volume conductivity were determined. The phase composition of the material and the crystallographic structures of individual phases were also established.

**Keywords:** potassium titanate, hollandite, conductivity, intergranular conductivity, phase composition, crystal lattice parameters

**For citation:** Makarov A. A., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M., Rzaev V. A., Gorokhovskiy A. V., Goffman V. G. Impedance spectroscopy of hollandite-like ceramic composite material of  $K_2O$ - $MnO$ - $Cr_2O_3$ - $TiO_2$  system. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 33–44 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-33-44>, EDN: XCZYJY

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

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы со слоистой структурой представляют значительный интерес в научно-технической сфере, поскольку изделия на их основе могут обладать разнообразными свойствами, такими как диэлектрические, пьезоэлектрические, магнитные и другими [1–3]. Потребность в создании новых функциональных композиционных материалов, характеризующихся улучшенными диэлектрическими свойствами и высокой механической стойкостью, обусловлена их перспективным использованием в производстве электрических конденсаторов, накопительных устройств, термисторов, электрических фильтров и варисторов.

Квазиаморфный полититанат калия (ПТК) обладает неупорядоченной структурой, которая сформирована из двойных слоёв титан-кислородных октаэдров, в межслоевом пространстве которых располагаются ионы  $K^+$  и гидроксония  $H_3O^+$ . ПТК являются отличным промежуточным продуктом для производства порошкообразных керамических многофункциональных материалов [4, 5].

Слоистая структура ПТК отличается большим межслойным расстоянием и высокой площадью внутренней поверхности, составляющей до 200 м<sup>2</sup>/г. Эти характеристики позволяют модифицировать ПТК в водных растворах солей различных переходных металлов. Контролируемое варьирование pH модифицирующих растворов способствует изменению структуры и химического состава получаемых промежуточных продуктов.

Дальнейшая термическая обработка приводит к получению керамических материалов, состоящих из твёрдых растворов со структурой голландита ( $K_xMe_yTi_{8-y}O_{16}$ ) и некоторого количества вторичных кристаллических фаз.

В работах [6, 7] рассматриваются технологии раздельного модифицирования полититаната калия соединениями хрома и марганца. Введение комплекса двух видов переходных металлов, вводимых в структуру ПТК, как материала – прекурсора, открывает широкий спектр новых возможностей для использования керамических материалов на основе ПТК/Mn-Cr.

В работе [8] изучено влияние условий спекания керамических образцов на их электрофизические свойства. Согласно полученным данным, оптимальными условиями спекания керамики на основе полититанатов калия, модифицированного в водных растворах солей переходных металлов, является температура 1000–1100°C и время выдержки 8 часов.

Целью данного исследования является изучение электрохимических свойств керамического композита на основе системы  $K_2O$ - $MnO$ - $Cr_2O_3$ - $TiO_2$ , содержащей в качестве основной фазы голландитоподобный твёрдый раствор при температурах от 250 до 800°C.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза (ПТК) использовалась реакционная смесь, состоящая из прекурсоров в массовом соотношении – диоксид титана  $TiO_2$  (30%), гидроксид калия КОН (30%)

и нитрат калия  $\text{KNO}_3$  (40%), в общей массе 200 г. Для повышения реакционной способности исходных реагентов в смесь добавили 60 мл воды, что способствовало увеличению скорости растворения водорастворимых соединений. Реакционную смесь выдерживали в алундовом тигле, помещённом в муфельную печь (SNOL 6.7/1300) при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. После этого синтезированный продукт тщательно промывали дистиллированной водой для удаления непрореагировавших избыточных реагентов и установления водородного показателя  $\text{pH } 10.0 \pm 0.5$ . Полученная твёрдая фаза осаждалась в течение 15 минут и, после декантации раствора, помещалась в сушильный шкаф (SNOL 67/350) при температуре  $40\text{--}60^\circ\text{C}$  до полного высыхания. Приготовленный порошок перетирала в шаровой вибрационной мельнице до мелкодисперсного состояния [9].

Синтез голландитоподобных твёрдых растворов осуществлялся в две стадии. Первая стадия заключалась в модифицировании ранее полученного ПТК в водных растворах солей марганца ( $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) и хрома ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [10]. В стеклянном химическом стакане ёмкостью 1000 мл готовили водную суспензию ПТК с концентрацией 10 г/л и оставляли перемешиваться на магнитной мешалке для равномерного распределения частиц порошка. Параллельно в химическом стакане ёмкостью 250 мл готовили серии модифицирующих растворов, содержащих ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{MnSO}_4$  в соотношении компонентов 1:2 из расчета 0.01:0.02 моль солей на 10 г ПТК соответственно [10].

В химическом стакане объёмом 100 мл смешивали суспензию ПТК и модифицирующий раствор, поддерживая  $\text{pH}$  суспензии на уровне  $10.0 \pm 0.5$  путём добавления раствора гидроксида калия. Полученную систему перемешивали в течение 2 часов. Затем осаждённый продукт трижды промывали дистиллированной водой и сушили в термошкафу при температуре  $60^\circ\text{C}$ .

На второй стадии модифицированный ПТК перетирала в шаровой вибрационной

мельнице и подвергали отжигу при температуре  $900^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $3.75^\circ\text{C}/\text{мин}$  в течение 3 часов. Для получения керамического материала порошки гомогенизировали в среде 5%-ного поливинилбутирала (ПВБ) в агатовой ступке при соотношении раствора ПВБ к порошку 1:1. Полученную массу высушивали в сушильном шкафу при температуре  $80^\circ\text{C}$ , а затем перетирала в шаровой вибрационной мельнице до мелкодисперсного состояния. Полученный порошок компактировали с помощью пресса ПРГ для получения таблеток диаметром 12 мм.

Спекание проводили в режиме, представленном на рис. 1, в течение 15 часов. Максимальная температура отжига составляла  $1080^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 8 часов. После отжига компактированные образцы шлифовали на шлифовально-полировальном автоматическом однодисковом станке до толщины таблеток порядка 1 мм.

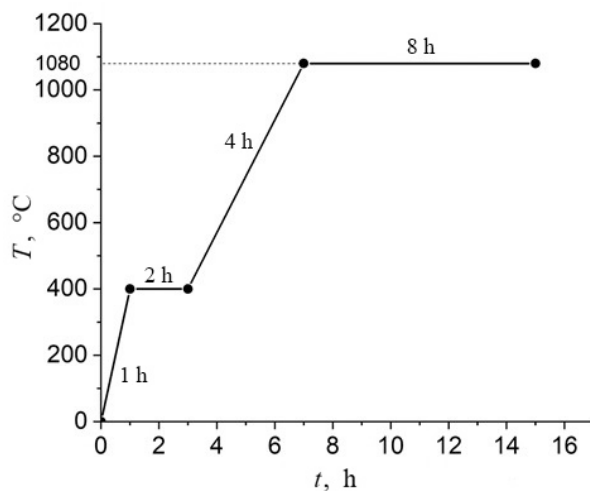


Рис. 1. Температурный режим спекания керамических материалов системы  $\text{K}_2\text{O-MnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Fig. 1. The temperature regime for sintering ceramic materials of  $\text{K}_2\text{O-MnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system

Фазовый состав полученного композиционного материала был изучен с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до 60 градусов на  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении ( $\lambda = 0.15406$  нм) (рис. 2, б). Идентификация полученной дифрактограммы проводилась с ис-

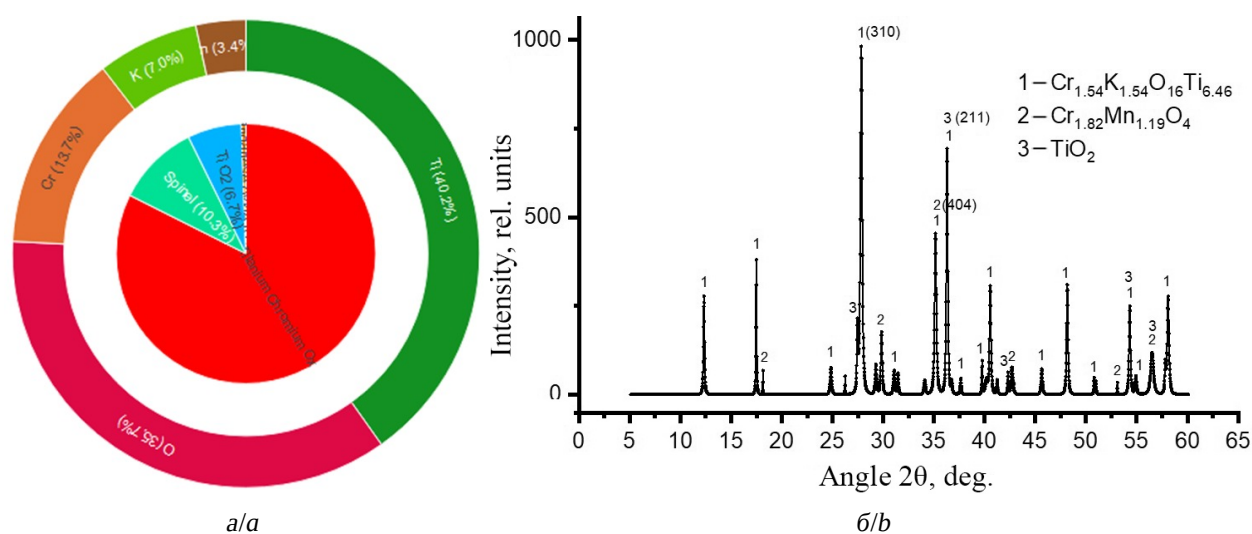


Рис. 2. Элементный и фазовый составы (а), рентгеновская дифрактограмма (б) керамического образца состава  $82.3\% \text{Cr}_{1.54} \text{K}_{1.54} \text{O}_{16} \text{Ti}_{6.46} - 10.8\% \text{Cr}_{1.81} \text{Mn}_{1.19} \text{O}_4 - 6.8\% \text{TiO}_2$  (цвет онлайн)

Fig. 2. The elemental and phase compositions (a), the X-ray diffraction pattern (b) of a ceramic sample with the composition of  $82.3\% \text{Cr}_{1.54} \text{K}_{1.54} \text{O}_{16} \text{Ti}_{6.46} - 10.8\% \text{Cr}_{1.81} \text{Mn}_{1.19} \text{O}_4 - 6.8\% \text{TiO}_2$  (color online)

пользованием демонстрационной версии программы Match! 4.1 Build 309. С помощью встроенной в Match! программы обработки данных методом Ритвельда были уточнены параметры кристаллических фаз синтезированного композиционного материала. Рентгенофазовый анализ позволил идентифицировать фазы, присутствующие в полученном композите: 1 –  $\text{K}_{1.54}\text{Cr}_{1.54}\text{O}_{16}\text{Ti}_{6.46}$  (82.1%), 2 –  $\text{Cr}_{1.81}\text{Mn}_{1.19}\text{O}_4$  (10.2%), 3 –  $\text{TiO}_2$  (7.1%) и 4 –  $\text{MnO}$  (0.7%).

Первая фаза  $\text{K}_{1.54}\text{Cr}_{1.54}\text{O}_{16}\text{Ti}_{6.46}$  представляет собой голландит, относящийся к тетрагональной пространственной группе симметрии  $I4/m$  [11] с параметрами решётки  $a = 10.1410 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.9637 \text{ \AA}$  и вычисленной объёмной плотностью  $3.845 \text{ г/см}^3$  (номер карточки 96-156-2190).

Вторая фаза является двойным оксидом марганца и хрома (Mn и Cr) со структурой шпинели  $\text{Cr}_{1.81}\text{Mn}_{1.19}\text{O}_4$  [12], относящейся к кубической пространственной группе симметрии  $Fd-3m$  с параметрами кристаллической решётки  $a = 8.4466 \text{ \AA}$  и вычисленной объёмной плотностью  $4.927 \text{ г/см}^3$  (номер карточки 96-900-5292).

Третья фаза представляет собой небольшой избыток диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) в ви-

де тетрагональной фазы рутила, относящейся к пространственной группе симметрии  $P42/mnm$  [13] с параметрами кристаллической решётки  $a = 4.594 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.9590 \text{ \AA}$  и вычисленной объёмной плотностью  $4.248 \text{ г/см}^3$  в количестве 7.1% (номер карточки 96-900-7433).

Четвёртая фаза, находящаяся на пределе определения (следы), представляет собой кубический оксид марганца ( $\text{MnO}$ ) в количестве 0.7%, относящийся к пространственной группе  $Fm-3m$  [14].

Исследования электрохимических свойств композиционного материала были проведены методом импедансной спектроскопии с использованием прецизионного импедансметра Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Германия) при шаговом изменении частоты в диапазоне от 0.01 Гц до 1 МГц при комнатной температуре, с изменением измерительной амплитуды от 100 мВ до 400 мВ [15]. Измерения импеданса образцов композитов проводились по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными в виде серебряно-палладиевой пасты, которая обжигалась при температуре  $690^\circ\text{C}$ .

По измеренным значениям  $Z'$  и  $Z''$  строились годографы импеданса в координатах Коул-Коула, и вычислялись значения ионной проводимости как частотно независимые, то есть при экстраполяции годографов на бесконечно большую частоту (пример на рис. 4) [16]. Подгонка и оптимизация значений эквивалентных схем проводилась с помощью программы ZView 2.9 (Scribner Associates, Inc., 2015) [17]. Учитывая низкие значения измеряемых компонентов импеданса при высоких температурах, была проведена коррекция значений импеданса в зависимости от индуктивности токоподводящих проводов. Коррекция заключалась в вычитании импеданса токоподводящих проводов из мнимой составляющей импеданса:  $Z''_{\text{кор}} = Z''_{\text{изм}} - j\omega L$ , где  $L$  – значение индуктивности токоподводящих проводов,  $\omega$  – круговая

частота,  $Z''_{\text{изм}}$  – полный измеренный импеданс [18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Годографы импеданса композиционного материала, модифицированного хромом и марганцем, представляют собой растянутые дуги, которые можно визуальнo представить в виде двух дуг, центр которых расположен ниже оси реального сопротивления  $Z'$  (рис. 3, а).

С увеличением температуры и снижением значений импеданса появляются годографы импеданса, охватывающие область индуктивного импеданса (рис. 3, б–г). Этот эффект хорошо известен, поэтому была проведена коррекция, учитывающая индуктивность проводов [18]. Обработка данных в программе ZView 2.9 позволила точно определить зна-

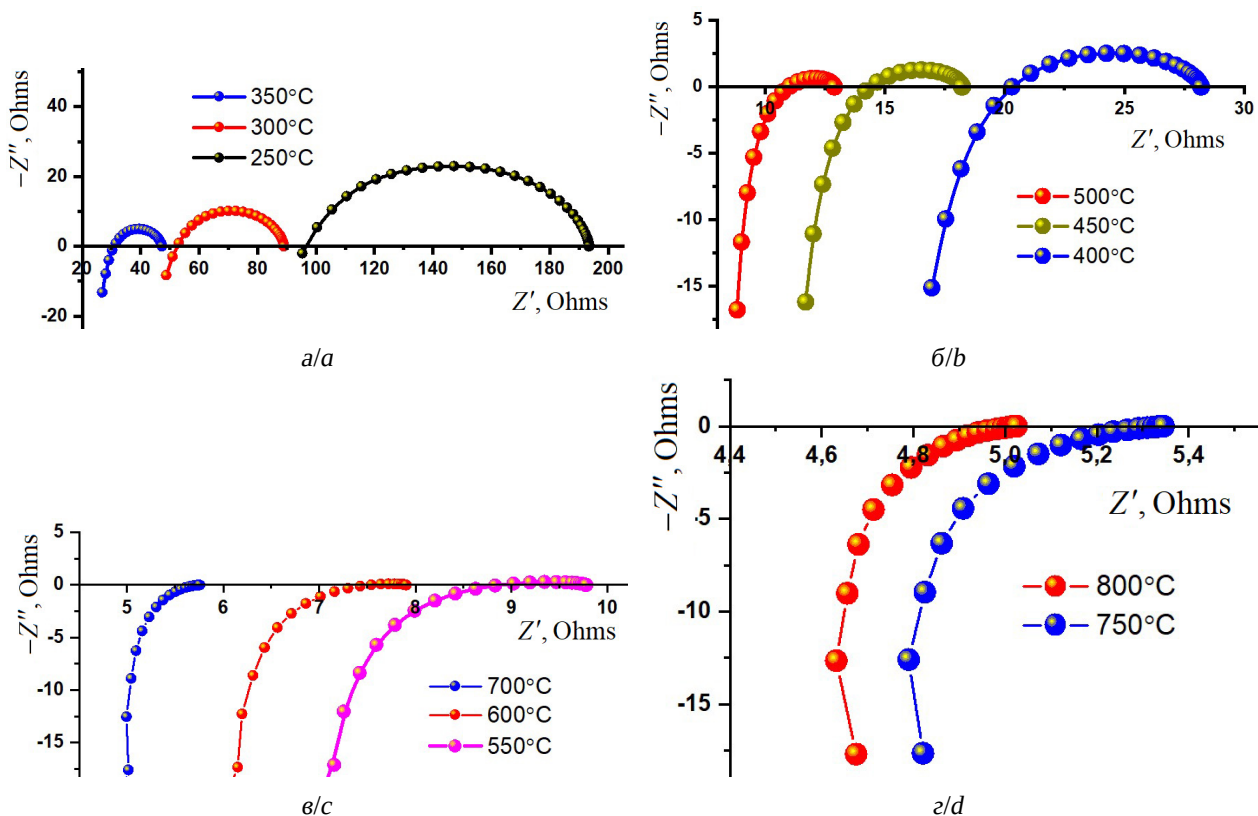


Рис. 3. Годографы импеданса композиционного материала, модифицированного хромом и марганцем после коррекции значений индуктивности (цвет онлайн)

Fig. 3. The impedance hodographs of the composite material modified with chromium and manganese after correction of the inductance values (color online)

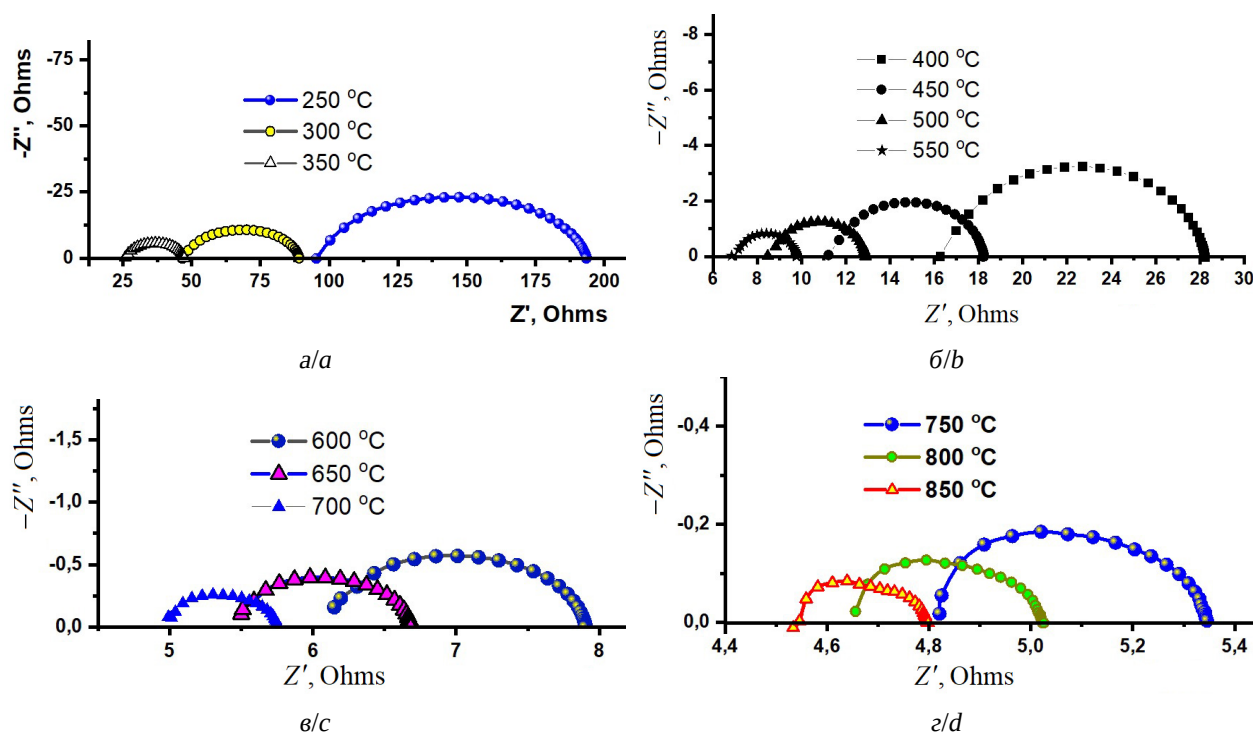


Рис. 4. Годографы импеданса композиционного материала, модифицированного хромом и марганцем без коррекции на индуктивность токоподводящих проводов (цвет онлайн)

Fig. 4. The impedance hodographs of the composite material modified with chromium and manganese without correction of the inductance of the current-carrying wires (color online)

чение индуктивности токоподводящих проводов, которое в среднем составило  $4 \cdot 10^{-6}$  Гн. После вычитания индуктивности были получены годографы импеданса, представленные на рис. 4, а–г.

Анализ спектров комплексного импеданса показал, что скорректированный импеданс может быть описан эквивалентной схемой, представленной на рис. 5. Расчёты параметров эквивалентной схемы проводились с допущением, что ёмкостные элементы и элементы импеданса Варбурга можно представить в виде обобщённых элементов CPE с постоянным сдвигом фаз [19, 20], описываемых соотношением  $Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}$ , где  $A^{-1}$  – фактор пропорциональности,  $n$  – экспоненциальный показатель, характеризующий фазовый угол CPE и изменяющийся в пределах  $0 \leq |n| \leq 1$ . В нашем случае  $n$  изменяется от 0.6 до 1.0. Следует отметить, что при  $n = 1$  величина  $A^{-1}$  соответствует импедансу ёмкостного элемента и равна ёмкостному сопротивле-

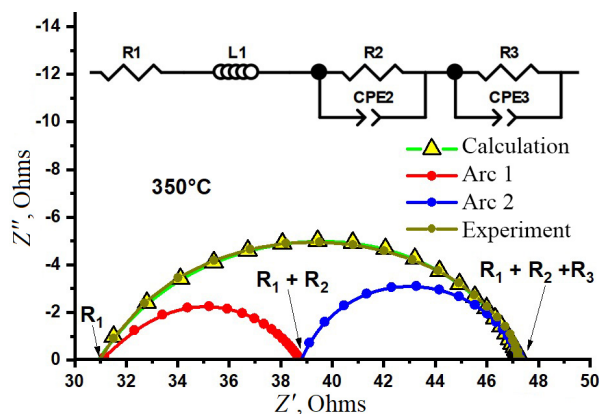


Рис. 5. Годограф импеданса образца композиционного материала, модифицированного хромом и марганцем при температуре 350 °C, на вкладке эквивалентная схема (цвет онлайн)

Fig. 5. The impedance hodograph of the composite material sample modified with chromium and manganese at the temperature of 350 °C, the equivalent circuit in the insert (color online)

нию  $-1/\omega C$ , а при  $n = 0.5$  величина  $A^{-1}$  соответствует диффузионному импедансу Варбурга. Такой подход с использованием эле-

мента  $Z_{CPE}$  и плавающим значением  $n$  позволил, не накладывая жёстких условий на величину показателя степени  $n$ , вычислить параметры эквивалентной схемы, описывающей расчётный годограф с минимальными отклонениями от экспериментального с последующей корректировкой. Результаты вычислений параметров эквивалентной схемы, выполненные с помощью программы ZView 2.9, представлены в таблице. Однако следует отметить, что размерность величины  $A^{-1}$  зависит от показателя  $n$  и может быть равна  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{с}^n$ ,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$  или  $\text{Ф} \cdot \text{с}^{(n-1)}$ ,  $\text{Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(n-1)}$ .

На основании определённых значений  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  были вычислены значения проводимостей  $\sigma = l/(R \cdot S)$ , где  $l$  – толщина таблетки,  $S$  – площадь таблетки. Температурные зависимости  $\ln(\sigma T)$  от  $1000/T$  представлены на рис. 6.

Анализируя годограф, выбранный для примера и полученный при температуре  $350^\circ\text{C}$ , можно предположить, что сопротивление  $R_1$ , независимое от частоты, относится к объёмной проводимости, энергия активации которой составляет 0.39 эВ для интервала  $250\text{--}450^\circ\text{C}$  и 0.22 эВ для интервала  $450\text{--}800^\circ\text{C}$  (рис. 6, а). Природа обнаруженного перегиба требует дальнейших исследований. Однако можно предположить, что изменение объёмной энергии активации связано с взаимодействием фаз, составляющих синтезирован-

ный композиционный материал при высоких температурах.

Сопротивление  $R_2$ , относящееся к области средних частот, согласно эквивалентной схеме (рис. 5), может соответствовать импедансу по объёму зёрен композита, и вычисленная энергия активации проводимости зёрен при этом составляет 0.54 эВ (рис. 6, б).

Сопротивление  $R_3$ , определяемое при более низких частотах, по-видимому, связано с межзёренной проводимостью. Вычисленные энергии активации  $E_a$  для области  $250\text{--}650^\circ\text{C}$  и для высокотемпературной области  $650\text{--}800^\circ\text{C}$  составляют 0.50 и 1.63 эВ (рис. 6, в). Энергия активации  $E_a = 0.50$  эВ может относиться к примесной проводимости межзёренных оксидных слоёв, а в области высоких температур ( $E_a = 1.63$  эВ) – к собственной проводимости.

Отдельный интерес представляют температурные экспериментальные зависимости элементов CPE для областей импеданса объёма зёрен ( $Z_{CPE2}$ ) и межзёренного импеданса ( $Z_{CPE3}$ ) [21]. Зависимости  $Z_{CPE2}$ ,  $Z_{CPE3}$ ,  $n_2$  и  $n_3$  для композиционного материала представлены на рис. 7. При  $n_3 = 1$  для межзёренной области (рис. 7, з) наблюдается чистая ёмкость, что обусловлено высокой проводимостью носителей заряда, и в этой области диффузионные процессы не являются определяющими. Такой эффект наблюдается для композита при

Значения параметров эквивалентной схемы, вычисленные с помощью программы ZView 2.9 (Scribner, USA)

The values of the parameters of the equivalent circuit calculated using the ZView 2.9 program (Scribner, USA)

$T, ^\circ\text{C}$	$R_1, \text{Ом}$	$R_2, \text{Ом}$	$A_2$	$n_2$	$R_3, \text{Ом}$	$A_3$	$n_3$
250	80.0	55.5	$5.76 \cdot 10^{-7}$	0.709	58.4	$6.25 \cdot 10^{-6}$	0.698
300	39.8	19.4	$8.14 \cdot 10^{-6}$	0.770	30.0	$3.43 \cdot 10^{-6}$	0.645
350	22.3	9.94	$1.18 \cdot 10^{-5}$	0.781	15.1	$5.77 \cdot 10^{-6}$	0.655
400	14.7	4.91	$1.51 \cdot 10^{-5}$	0.817	8.66	$7.49 \cdot 10^{-6}$	0.683
450	10.3	2.74	$1.69 \cdot 10^{-5}$	0.848	5.16	$9.66 \cdot 10^{-6}$	0.700
500	8.29	1.74	$2.82 \cdot 10^{-5}$	0.834	2.88	$1.11 \cdot 10^{-5}$	0.744
550	6.82	0.822	$3.32 \cdot 10^{-5}$	0.895	2.00	$1.38 \cdot 10^{-5}$	0.745
600	6.84	0.938	$3.45 \cdot 10^{-5}$	0.877	1.33	$1.06 \cdot 10^{-5}$	0.811
650	5.40	0.445	$6.75 \cdot 10^{-5}$	0.879	0.842	$1.06 \cdot 10^{-5}$	0.850
700	4.96	0.437	$8.52 \cdot 10^{-5}$	0.841	0.363	$2.66 \cdot 10^{-6}$	1.00
750	4.808	0.41441	$1.03 \cdot 10^{-4}$	0.849	0.126	$4.23 \cdot 10^{-6}$	1.00
800	4.612	0.1631	$2.41 \cdot 10^{-4}$	0.866	0.246	$4.58 \cdot 10^{-6}$	1.00



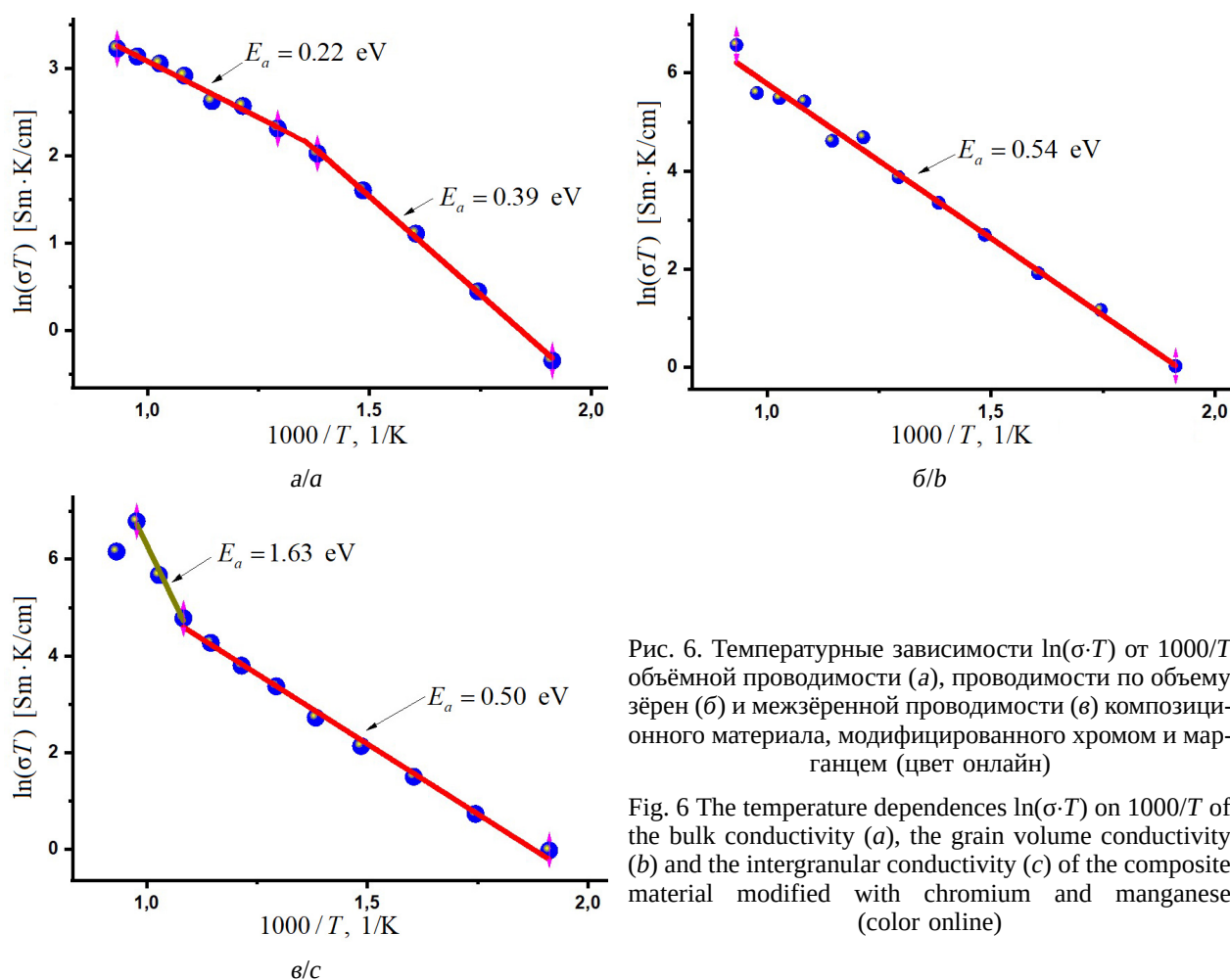


Рис. 6. Температурные зависимости  $\ln(\sigma \cdot T)$  от  $1000/T$  объёмной проводимости (а), проводимости по объёму зёрен (б) и межзёренной проводимости (в) композиционного материала, модифицированного хромом и марганцем (цвет онлайн)

Fig. 6 The temperature dependences  $\ln(\sigma \cdot T)$  on  $1000/T$  of the bulk conductivity (a), the grain volume conductivity (b) and the intergranular conductivity (c) of the composite material modified with chromium and manganese (color online)

температуре 700–800°C. При снижении температуры экспоненциальный показатель  $n_3$  начинает уменьшаться, что может быть связано с возникающими диффузионными затруднениями, также связанными с хаотичной неоднородностью микроструктуры межзёренных границ. С другой стороны, увеличение диффузионной подвижности приводит к росту эффективной ёмкости (рис. 7, в), которая достигает максимума при температуре 550°C. Однако при дальнейшем снижении температуры значение  $Z_{\text{СРЕЗ}}$ , по-видимому, начинает отражать диффузионный импеданс, что вызывает его падение, так как коэффициент диффузии уменьшается с понижением температуры.

В отличие от межзёренного импеданса, импеданс объема зёрен  $Z_{\text{СРЕ2}}$  ведёт себя иначе (рис. 7, а). Значение экспоненци-

ального показателя  $n_2$  изменяется от 0.88 до 0.7 (рис. 7, б), что может свидетельствовать о неравномерном протекании диффузии в объёме зёрен композиционного материала. Ёмкость на границах зёрен снижается с понижением температуры (рис. 7, а) и коррелирует с увеличивающимися диффузионными затруднениями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые исследования композиционного материала методом импедансной спектроскопии, содержащего в качестве основной фазы голландитоподобный твёрдый раствор  $K_x\text{Me}_y\text{Ti}_{8-y}\text{O}_{16}$ , состоящий из  $\text{Cr}_{1.54}\text{K}_{1.54}\text{O}_{16}\text{Ti}_{6.46}$  (82.1%),  $\text{Cr}_{1.81}\text{Mn}_{1.19}\text{O}_4$  (10.2%),  $\text{TiO}_2$  (7.1%) и  $\text{MnO}$  (0.7%), позволили определить ионную проводимость материала,

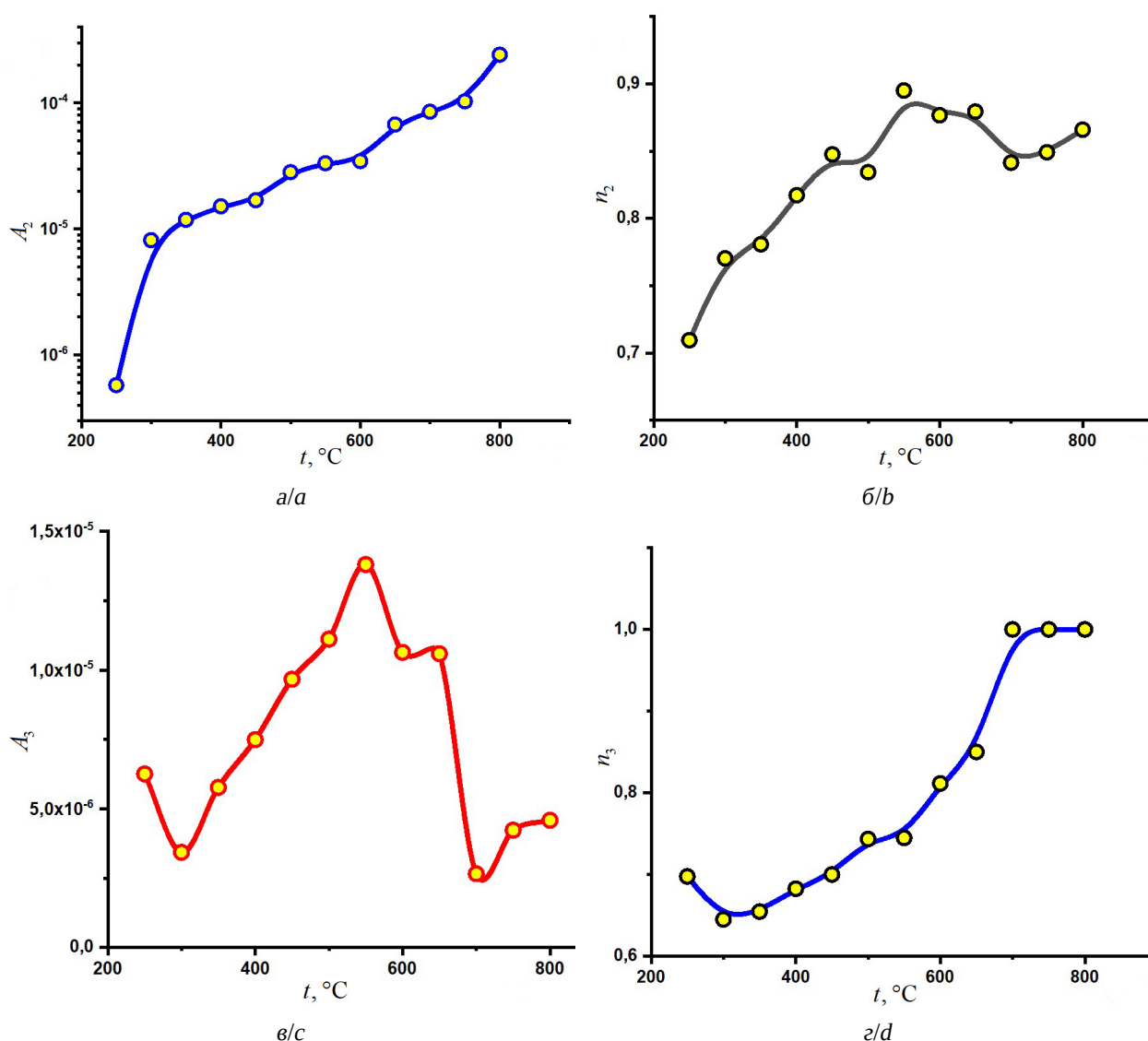


Рис. 7. Температурные зависимости элементов СРЕ эквивалентной схемы ячейки с композиционным материалом, модифицированным хромом и марганцем (цвет онлайн)

Fig. 7. The temperature dependences of the CPE elements of the equivalent circuit of the cell with the composite material modified with chromium and manganese (color online)

энергии активации объёмной проводимости, проводимости по объёму зёрен и межзёрённой проводимости. Представлены температурные экспериментальные зависимости элементов СРЕ для областей импеданса объёма зёрен ( $Z_{\text{CPE}2}$ ) и для межзёрённого импеданса ( $Z_{\text{CPE}3}$ ), а также проведено обсуждение наблюдаемых эффектов. Для более детального понимания механизмов проводимости в изучаемом композитном материале необходимо провести дополнительные исследования. Это позволит более точно определить вклад раз-

личных механизмов в общую проводимость, а также выявить оптимальные условия для применения композитов в электрохимических системах.

Таким образом, результаты исследований показывают, что модификация композиционного материала хромом и марганцем приводит к изменению его электрохимических свойств, что открывает новые возможности для разработки материалов с заданными электрохимическими и, возможно, электрофизическими характеристиками.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spearing S. M.* Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS) // *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48, № 1. P. 179–196. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00294-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00294-3)
2. *Hao S., Dongsheng Fu, Jialong Li, Songlin Mu, Yunjiao Li, Qingyan Shang.* Preparation and dielectric properties of Ce-doped Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics // *Research on Chemical Intermediates*. 2015. Vol. 41. P. 3109–3116. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1418-3>
3. *Kit-Ying Chan, Baohua Jia, Han Lin, Nishar Hameed, Joong-Hee Lee, Kin-Tak Lau.* A critical review on multifunctional composites as structural capacitors for energy storage // *Composite Structures*. 2018. Vol. 188. P. 126–142. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.12.072>
4. *Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Escalante-Garcia J. I., Yurkov G. Yu., Goffman V. G.* Modified amorphous layered titanates as precursor materials to produce heterostructured nanopowders and ceramic nanocomposites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 586. P. S494–S497. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.054>
5. *Tretyachenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Yurkov G. Y., Fedorov F. S., Vikulova M. A., Kovaleva D. S., Orozaliev E. E.* Adsorption and photocatalytic properties of layered lepidocrocite-like quasi-amorphous compounds based on modified potassium polytitanates // *Particuology*. 2014. Vol. 17. P. 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.12.002>
6. *Gorokhovskiy A., Saunina S., Maximova L., Tretyachenko E., Goffman V., Escalante-Garcia J. I., Vikulova M.* Synthesis and electric properties of the high-k ceramic composites based on potassium polytitanate modified by manganese // *Research on Chemical Intermediates*. 2022. Vol. 48, № 3. P. 1227–1248. <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04669-x>
7. *Gorokhovskii A. V., Tretyachenko E. V., Kovaleva D. S., Vikulova M. A.* Synthesis and electrophysical properties of ceramic nanocomposites based on potassium polytitanate modified by chromium compounds // *Glass and Ceramics*. 2016. Vol. 73. P. 206–209. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9857-0>
8. *Макаров А. А., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Саунина С. И.* Изучения влияния условий спекания голландитной керамики на ее электрофизические свойства // *Химические проблемы современности 2023 : сборник материалов VII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Донецк, 16–18 мая 2023 г.) ; отв. ред. А. В. Белый. Донецк : Донецкий национальный университет, 2023. С. 113–116.*
9. *Gorokhovskiy A. V., Escalante-García J. I., Sánchez-Monjarás T., Gutiérrez-Chavarría C. A.* Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO<sub>2</sub> with molten mixtures of KNO<sub>3</sub> and KOH // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. № 13. P. 3541–3546 <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2003.12.006>
10. *Макаров А. А., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Саунина С. И.* Синтез и свойства голландитов системы K<sub>2</sub>O-MnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> на основе полититанатов калия // *Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки : сборник материалов Всерос. молодежной конф. (Саратов, 18–19 мая 2022 г.) ; под общ. ред. А. А. Фомина. Саратов : Сарат. гос. техн. ун-т, 2022. С. 140–142.*
11. *Pouya Moetakef, Amber M. Larson, Brenna C. Hodges, Peter Zavalij, Karen J. Gaskell, Philip M. Piccoli, Efrain E. Rodriguez.* Synthesis and crystal chemistry of microporous titanates K<sub>x</sub>(Ti, M)<sub>8</sub>O<sub>16</sub> where M = Sc–Ni // *Journal of Solid State Chemistry*. 2014. Vol. 220. P. 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.08.012>
12. *Lucchesi S., Russo U., Della Giusta A.* Crystal chemistry and cation distribution in some Mn-rich natural and synthetic spinels // *European Journal of Mineralogy*. 1997. Vol. 9, № 1. P. 31–42. <https://doi.org/10.1127/ejm/9/1/0031>
13. *Khitrova V. I., Bundule M. F., Pinsker Z. G.* Electron-diffraction study of titanium-dioxide in thin-films // *Kristallografiya*. 1977. Vol. 22, № 6. P. 1253–1258. <https://doi.org/10.1107/S0108767305086277>
14. *Ruhemann F.* Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von Manganoxyd // *Physik. Ber.* 1935. Bd. 16. S. 2337.
15. *Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Максимова Л. А., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М.* Твердый протон-проводящий керамический электролит для накопителей энергии // *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 4. С. 197–205. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>
16. *Укше Е. А., Букун Н. Г.* Твердые электролиты. М. : Наука, 1977. 176 с.
17. *Lucía dos Santos-Gómez L., Javier Zamudio García, Jose Manuel Porras-Vazquez, Enrique R. Losilla, D. Marrero-López.* Nanostructured BaCo<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> cathodes with different microstructural architectures // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, № 6. Article number 1055. <http://dx.doi.org/10.3390/nano10061055>
18. *Графов Б. М., Укше Е. А.* Электрохимические цепи переменного тока. М. : Наука, 1973. 128 с.
19. *Mark E. Orazem, Isabelle Frateur, Bernard Tribollet, Vincent Vivier, Sabrina Marcelin, Nadine Pébère, Annette L. Bunge, Erick A. White, Douglas P. Riemer, Marco Musiani.* Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response // *Journal of The Electrochemical Society*.

2013. Vol. 160, № 6. Article number C215. <https://doi.org/10.1149/2.033306jes>

20. Shukdev Pandey, Devendra Kumar, Devendra Kumar, Lakshman Pandey. Equivalent circuit models using CPE for impedance spectroscopy of electronic ceramics // *Integrated Ferroelectrics*. 2017.

Vol. 183, № 1. P. 141–162. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1376984>

21. Ram M. Electrical analysis of a ceramic:  $\text{LiCo}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Cu}_{1/5}\text{VO}_4$  // *Physica B: Condensed Matter*. 2010. Vol. 405, № 19. P. 4201–4204. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.07.011>

## REFERENCES

1. Spearing S. M. Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS). *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, no. 1, pp. 179–196. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00294-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00294-3)

2. Hao S., Dongsheng Fu, Jialong Li, Songlin Mu, Yunjiao Li, Qingyan Shang. Preparation and dielectric properties of Ce-doped  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, vol. 41, pp. 3109–3116. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1418-3>

3. Kit-Ying Chan, Baohua Jia, Han Lin, Nishar Hameed, Joong-Hee Lee, Kin-Tak Lau. A critical review on multifunctional composites as structural capacitors for energy storage. *Composite Structures*, 2018, vol. 188, pp. 126–142. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.12.072>

4. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Escalante-Garcia J. I., Yurkov G. Yu., Goffman V. G. Modified amorphous layered titanates as precursor materials to produce heterostructured nanopowders and ceramic nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 586, pp. S494–S497. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.054>

5. Tretyachenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Yurkov G. Y., Fedorov F. S., Vikulova M. A., Kovalova D. S., Orozaliev E. E. Adsorption and photo-catalytic properties of layered lepidocrocite-like quasi-amorphous compounds based on modified potassium polytitanates. *Particuology*, 2014, vol. 17, pp. 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.12.002>

6. Gorokhovskiy A., Saunina S., Maximova L., Tretyachenko E., Goffman V., Escalante-Garcia J. I., Vikulova M. Synthesis and electrical properties of the high-k ceramic composites based on potassium polytitanate modified by manganese. *Research on Chemical Intermediates*, 2022, vol. 48, no. 3, pp. 1227–1248. <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04669-x>

7. Gorokhovskii A. V., Tretyachenko E. V., Kovalova D. S., Vikulova M. A.. Synthesis and electrophysical properties of ceramic nanocomposites based on potassium polytitanate modified by chromium compounds. *Glass and Ceramics*, 2016, vol. 73, pp. 206–209. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9857-0>

8. Makarov A. A., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Saunina S. I. Study of the influence of sintering conditions of hollandite ceramics on its electrophysical properties. *Khimicheskie problemy sovremenosti 2023: sbornik materialov VII Mezhdunarodnoi*

*nauchnoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh (Donetsk, 16–18 maya 2023 g.)*; *otv. red. A. V. Belyi* [Beliy A. V., ed. Chemical Problems of our Time 2023: Collection of Proc. from the VII International scientific conference of students, postgraduates and young scientists (Donetsk, May 16–18, 2023). Donetsk, Donetsk National University Publ., 2023, pp. 113–116. (in Russian).

9. Gorokhovskiy A. V., Escalante-García J. I., Sánchez-Monjarás T., Gutiérrez-Chavarría C. A. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of  $\text{TiO}_2$  with molten mixtures of  $\text{KNO}_3$  and  $\text{KOH}$ . *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, no. 13, pp. 3541–3546. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2003.12.006>

10. Makarov A. A., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Saunina S. I. Synthesis and properties of hollandites of the  $\text{K}_2\text{O-MnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system based on potassium polytitanates. In: *Perspektivnye materialy i vysokoeffektivnye protsessy obrabotki: sbornik materialov Vseros. molodezhnoy konf. (Saratov, 18–19 maya 2022 g.)*; *pod. obshch. red. A. A. Fomina* [Fomin A. A., total ed. Advanced Materials and Highly Efficient Processing Processes: Collection of Proc. of the All-Russian youth conf. (Saratov, May 18–19, 2022). Saratov, Saratov State Technical University Publ., 2022, pp. 140–142 (in Russian).

11. Pouya Moetakef, Amber M. Larson, Brenna C. Hodges, Peter Zavalij, Karen J. Gaskell, Philip M. Piccoli, Efrain E. Rodriguez. Synthesis and crystal chemistry of microporous titanates  $\text{K}_x(\text{Ti}, \text{M})_8\text{O}_{16}$  where  $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, vol. 220, pp. 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.08.012>

12. Lucchesi S., Russo U., Della Giusta A. Crystal chemistry and cation distribution in some Mn-rich natural and synthetic spinels. *European Journal of Mineralogy*, 1997, vol. 9, no. 1, pp. 31–42. <https://doi.org/10.1127/ejm/9/1/0031>

13. Khitrova V. I., Bundule M. F., Pinsker Z. G. Electron-diffraction study of titanium-dioxide in thin-films. *Kristallography*, 1977, vol. 22, no. 6, pp. 1253–1258. <https://doi.org/10.1107/S0108767305086277>

14. Ruhemann F. Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von Manganoxyd. *Physik. Ber.*, 1935, Bd. 16, S. 2337.

15. Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Baynyashev A. M.

Tverdy proton-provodyashchiy keramicheskiy elektrolit dlya nakopiteley energii (Solid proton-conducting ceramic electrolyte for energy storage devices). *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

16. Ukshe E. A., Bukun N. G. *Tverdyye elektrolity* [Solid electrolytes]. Moscow, Nauka, 1977. 176 p. (in Russian).

17. Lucía dos Santos-Gómez L., Javier Zamudio García, Jose Manuel Porras-Vazquez, Enrique R. Losilla, Marrero-López D. Nanostructured  $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes with different microstructural architectures. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 6, article no. 1055. <https://doi.org/10.3390/nano10061055>

18. Grafov B. M., Ushke E. A. *Elektrokhimicheskiye tsepi peremennogo toka: monografiya* [Electrochemical

circuits of alternating current: Monograph]. Moscow, Nauka, 1973. 128 p. (in Russian).

19. Mark E. Orazem, Isabelle Frateur, Bernard Tribollet, Vincent Vivier, Sabrina Marcelin, Nadine Pébère, Annette L. Bunge, Erick A. White, Douglas P. Riemer, Marco Musiani. Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 6, article no. C215. <https://doi.org/10.1149/2.033306jes>

20. Shukdev Pandey, Devendra Kumar, Devendra Kumar, Lakshman Pandey, Equivalent circuit models using CPE for impedance spectroscopy of electronic ceramics. *Integrated Ferroelectrics*, 2017, vol. 183, no. 1, pp. 141–162. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1376984>

21. Ram M. Electrical analysis of a ceramic:  $\text{LiCo}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Cu}_{1/5}\text{VO}_4$ . *Physica B: Condensed Matter*, 2010, vol. 405, no. 1, pp. 4201–4204. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.07.011>

Поступила в редакцию 10.01.2025; одобрена после рецензирования 15.01.2025;  
принята к публикации 20.01.2025; опубликована 28.02.2025  
The article was submitted 10.01.2025; approved after reviewing 15.01.2025;  
accepted for publication 20.01.2025; published 28.02.2025

**XVIII Международная конференция  
«Актуальные проблемы преобразования энергии  
в литиевых электрохимических системах»  
(г. Сочи (федеральная территория Сириус), 7–12 октября 2024 г.)  
XVIII International conference  
“Current Problems of Energy Conversion  
in Lithium Electrochemical Systems”,  
(Sochi (Sirius Federal Territory), October 7–12, 2024)**

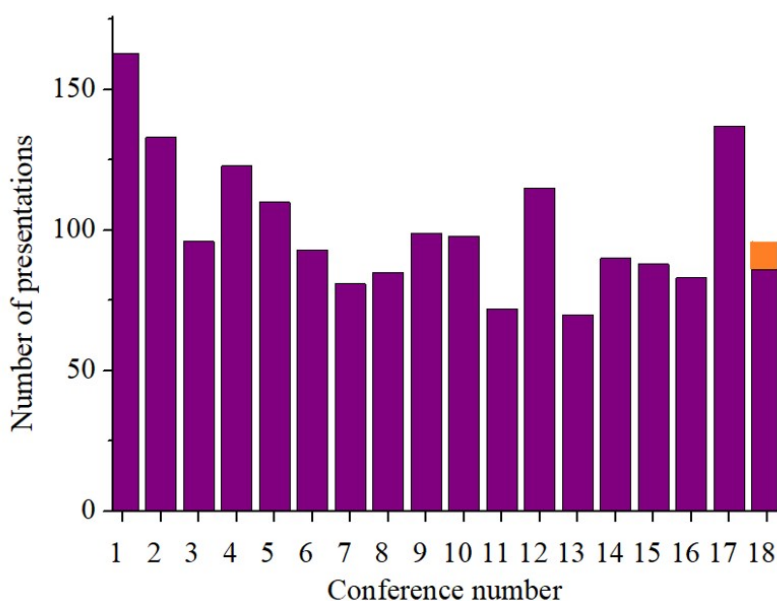
Очередная, XVIII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» состоялась 7–12 октября 2024 в г. Сочи. Эта конференция имела свои особенности – она проходила в рамках очередного 22-го Менделеевского съезда как один из симпозиумов (на съезде работали 13 симпозиумов и 9 секций). Такая организация работы конференции была особенной, но не оригинальной: в 1998 г. V конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» проходила в рамках 16-го Менделеевского съезда в Санкт-Петербурге. Этот формат проведения конференции имеет свои плюсы и свои минусы. Основное неудобство заключалось в том, что на съезде параллельно проходили другие мероприятия, прежде всего очередной, 11-й Международный фрумкинский симпозиум по электрохимии, на которых рассматривались вопросы близкие по тематике к тематике конференции. В результате часть докладов, предназначенных вроде бы для конференции, оказались «оттянуты» на другие мероприятия, а слушатели должны были разрываться между разными аудиториями.

XVIII конференция собрала 97 участников, представляющих 27 организаций из различных городов России, Китая и Казахстана. Всего в программу конференции были включены 86 докладов, в том числе 4 ключевых, 15 приглашенных, 25 устных и 42 постерных. С учётом докладов, представленных на параллельные мероприятия (9 докладов), их общее количество близко к среднему (101.7 доклада). Кроме того, некоторые материалы были присланы на правах заочного участия (11 докладов). На рисунке показано распределение количеств докладов, включённых в программы всех восемнадцати конференций.

Как и на всех последних конференциях, тематика докладов на XVII конференции выходила за рамки литиевых электрохимических систем, прежде всего в направлении так называемой «пост-литиевой энергетики», где рассматривались вопросы, связанные в первую очередь с натрий-ионными аккумуляторами. Как обычно, наибольший интерес вызвали ключевые доклады, носившие характер обзорных. Ключевой доклад А. М. Абакумова (Сколковский институт науки и технологий, г. Москва) был посвящен слоистым оксидным катодам литий-ионных аккумуляторов с упором на такие популярные соединения, как NMC ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ , где  $x + y + z = 1$ ). Такие соединения характеризуются повышенной удельной ёмкостью, и их востребованность связана с развитием электротранспорта. Совершенствование материалов NMC обеспечивается их легированием и нанесением разнообразных покрытий, а также внесением точечных дефектов с заданной концентрацией (для повышения структурной стабильности и ускорения транспорта катионов лития), модификацией межзёренных границ (для повышения трещиностойкости), манипулированием формой и расположением первичных частиц в агломератах (для релаксации механических напряжений) и т. п.

Т. Л. Кулова (Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН) в своём ключевом докладе рассказала о новом направлении развития аккумуляторов – создании так называемых безанодных литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. Конечно, в таких

аккумуляторах есть два электрода, но в разряженном состоянии отрицательный электрод представляет собой только токоотвод без активного материала. Активный материал (литий или натрия) осаждается в процессе заряда. Безанодные аккумуляторы характеризуются повышенной удельной энергией и сниженной себестоимостью производства, но их создание и эксплуатация наталкиваются на проблему дендритообразования в процессе заряда. В докладе были рассмотрены различные подходы для решения этой проблемы, в том числе оптимизация электролита, рациональная конструкция токоотвода отрицательного электрода, контроль химических и физических свойств межфазного слоя твердого электролита (SEI), образующегося на литии (натрии), создание искусственного SEI с хорошими механическими свойствами и высокой ионной проводимостью, оптимизация протокола заряда и разряда аккумулятора.



Количество докладов, включённых в программу всех конференций по проблемам преобразования энергии в литиевых электрохимических системах. В столбце, относящемся к XVIII конференции, помечено количество докладов, «оттянутых» на другие мероприятия (цвет онлайн)

The number of contributions included in the program of all conferences on the problems of energy conversion in lithium electrochemical systems. The column referred to 18<sup>th</sup> Conference contains an additive for “lithium” presentations at others symposia (color online)

Ключевой доклад О. А. Дрожжина был посвящён фосфатным катодным материалам для литий-ионных аккумуляторов, которые являются альтернативой материалам, рассмотренным в докладе А. М. Абакумова. Благодаря наличию фосфатных ( $\text{PO}_4$ ) или пиррофосфатных ( $\text{P}_2\text{O}_7$ ) групп, такие материалы имеют надёжный структурный каркас и демонстрируют стабильное циклирование на протяжении тысяч зарядо-разрядных циклов, возможность быстрого заряда или разряда, а также повышенную термическую стабильность, т. е. безопасность использования. В то же время по удельной ёмкости они уступают слоистым оксидам. Для повышения энергоёмкости предлагается замещать часть ионов железа, например, на ионы марганца, что приводит к повышению разрядного напряжения аккумулятора.

В ключевом докладе О. В. Левина (Институт химии Санкт-Петербургского университета) рассматривались вопросы повышения безопасности литий-ионных аккумуляторов за счёт применения промежуточных слоёв из сопряжённых проводящих полимеров, проводимость которых зависит от потенциала. При определённых составах композитов с такими полимерами они те-



ряют проводимость при достижении опасного значения электродного потенциала, при котором обычно может начаться возгорание.

Из приглашённых докладов стоит отметить интересные сообщения Е. А. Астафьева (компания SmartStat, г. Черноголовка Московской области) о новейшем отечественном оборудовании для электрохимических исследований, Н. А. Макановой (National Laboratory Astana, Казахстан) об электродах для двойнослойных суперконденсаторов, изготовленных из отходов сельскохозяйственного производства, О. В. Ярмоленко (Исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка Московской области) о новых перспективных гель-электролитах для литиевых аккумуляторов), А. И. Недолужко (Сколковский Институт науки и технологий, г. Москва) о кремниевых анодных материалах для литий-ионных аккумуляторов.

К большому сожалению, на конференции были слабо представлены сообщения о промышленном производстве литиевых источников тока. С тем большим интересом были встречены сообщения С. Д. Лихоносова (АО «Сатурн», г. Краснодар) о разработке и производстве литий-ионных аккумуляторов космического назначения и Д. Ю. Корнилова (АО «Авиационная электроника и коммуникационные системы», г. Москва) о повышении безопасности коммерческих литий-ионных аккумуляторов.

Стоит отметить, что многие участники Менделеевского съезда предпочли присутствовать и на докладах участников XVIII конференции, что подтверждалось полной загруженностью конференц-зала на протяжении всех дней её проведения. Особое внимание заслуживает часть обсуждения результатов представленных исследований, в которой принимали активное участие не только опытные представители научного сообщества, но и молодые ученые, смотрящие на проблемы электрохимии под другим углом.

Предполагается, что следующая, XIX конференция соберётся, наконец-таки в г. Санкт-Петербурге на базе Санкт-Петербургского университета.

*А. М. Скундин,*  
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник  
Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

*Ю. О. Кудряшова,*  
научный сотрудник  
Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

**XXII МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ**  
**11-й Международный Фрумкинский симпозиум по электрохимии**  
**(г. Сочи (федеральная территория Сириус), 8–11 октября 2024 г.)**  
**XXII MENDELEEV CONGRESS ON GENERAL AND APPLIED CHEMISTRY**  
**11th International Frumkin Symposium on Electrochemistry**  
**(Sochi (Sirius Federal Territory), October 8–11, 2024)**

С 8 по 11 октября 2024 года в рамках XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии состоялся 11-й Международный Фрумкинский симпозиум по электрохимии. Организаторами симпозиума выступили руководство Института физической химии и электрохимии РАН им. А. Н. Фрумкина и Научный совет РАН по физической химии, при поддержке Российского химического общества им. Д. И. Менделеева, Российской академии наук, Министерства науки и высшего образования РФ и Университета «Сириус». Заседания проводились в залах Университета «Сириус», расположенного на федеральной территории Сириус (г. Сочи). Подготовка и проведение Симпозиума осуществлялась Оргкомитетом (председатель академик А. Ю. Цивадзе), который включал Программный комитет, составленный из 20 специалистов РФ в различных областях электрохимии, выступивших организаторами пяти тематических секций. Техническое сопровождение процесса отбора докладов и подготовки публикации тезисов осуществляла компания MESOL.

Фрумкинские симпозиумы по электрохимии традиционно проводятся с периодичностью один раз в пять лет и предыдущий 10-й симпозиум прошел в 2015 г. в Москве. Очередной 11-й симпозиум был запланирован на октябрь 2020 г. К сожалению, начиная с 2020 г., сначала эпидемическая (COVID-19), а затем и международная обстановка не позволяли провести симпозиум с привлечением ведущих мировых экспертов в области электрохимии. И только в этом году, в рамках XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, проводимого под эгидой Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC), удалось провести симпозиум на должном научном уровне.

В конференции приняло участие большинство ведущих электрохимиков России. Были представлены почти все основные центры РФ в области электрохимии (указано число участников из города/центра): Москва – 64, Екатеринбург – 10, Санкт-Петербург – 10, Казань – 8, Краснодар – 8, Черноголовка – 6, Новосибирск – 5, Новочеркасск – 5, Воронеж – 4, Саратов – 4, Иваново – 2, Апатиты – 3, Курган – 2, Нальчик – 2, Ростов-на-Дону – 2, Уфа – 2, Астрахань – 1, Владивосток – 1, Волгоград – 1, Долгопрудный – 1, Ижевск – 1, Тольятти – 1, Тула – 1, Ярославль – 1.

Иностранные участники были представлены учеными из Великобритании – 1, Израиля – 3, Нидерландов – 1.

Для участия в конференции было подано около 200 заявок на устные, стендовые и заочные доклады, которые были распределены между **тематическими секциями конференции**:

**Секция 1: Общие и теоретические вопросы электрохимии**

Организаторы: проф. А. Д. Давыдов, проф. А. Г. Кривенко, проф. В. А. Сафонов (координатор)

**Секция 2: Электрохимическое материаловедение**

Организаторы: кандидат хим. наук О. Л. Грибкова (координатор), проф. В. В. Кондратьев, член-корр. А. П. Немудрый, проф. Н. В. Смирнова

**Секция 3: Электрохимическая энергетика**

Организаторы: проф. Т. Л. Кулова, кандидат хим. наук Н. В. Лысков (координатор), проф. А. М. Скундин, акад. А. Б. Ярославцев

#### **Секция 4: Электроанализ. Сенсоры и биосенсоры**

Организаторы: проф. Г. А. Евтюгин (координатор), проф. К. Н. Михельсон

#### **Секция 5: Биоэлектрохимия и биоэнергетика. Органическая электрохимия**

Организаторы: проф. О. В. Батищев (координатор), проф. Ю. Г. Будникова

#### **Секция 6: Электрохимия мембран**

Организаторы: проф. Е. В. Золотухина, проф. В. В. Никоненко (координатор)

После рассмотрения Программным комитетом конференции каждая заявка на доклад была отнесена на основе его тезисов к одной из указанных секций. Затем организаторы соответствующей секции выбрали для нее устный или стендовый статус доклада.

В результате отбора около половины работ (88) были доложены в устной форме во время очных заседаний. Было также представлено около 90 стендовых докладов, для обсуждения которых была организована стендовая сессия. Наконец, еще около 35 участников выбрали опцию заочного участия в конференции (публикация тезисов без доклада).

По решению Программного комитета право представить **ключевые доклады** было предоставлено ведущим мировым специалистам в области электрохимии:

Prof. Doron Aurbach (Bar-Ilan University, Israel) “Analytical challenges upon R&D of solid-state rechargeable Li and Na batteries”;

Prof. P. Maarten Biesheuvel (Wetsus, European Institute for Sustainable Water Technology, The Netherlands) “Resolving some controversies in water and ion transport in polymer membranes for water desalination: How do ions and water molecules move and partition?”;

Prof. A. Robert Hillman (Leicester University, Great Britain) “Visualization of Latent Fingerprints via Electrochemically Deposited Polypyrrole-Encapsulated Dye Films”;

Prof. Ovadia Lev (Hebrew University of Jerusalem, Israel) “Prospects of Hydrogen Peroxide Sol-gel derived Metal Ion Battery Anodes”;

Prof. Isaak Rubinstein (Ben-Gurion University of the Negev, Israel) “Electrokinetic length selection in electrodeposition”.

Ключевые доклады были представлены в основном в дистанционной форме и только проф. И. Рубинштейн принял участие в работе симпозиума лично.

Среди устных докладов Программным комитетом конференции было выбрано 16 приглашенных докладов:

*С. А. Акимов.* Образование пор в липидных мембранах: влияние натяжения, подложки, растворителя

*Е. А. Астафьев.* Электрохимические шумы: объекты и проблемы

*В. А. Виль.* Образование С-С и С-Нет связей с использованием электрического тока

*О. Л. Грибкова.* Электрохимический синтез новых фотопроводниковых материалов на основе поли-3,4-этилендиокситиофена

*В. Е. Гутерман.* Платиносодержащие электрокатализаторы для водородо-воздушных топливных элементов: синтез как наука, микроструктура и электрохимическое поведение

*С. С. Ермаков.* Коммутационные методы в электроанализе

*И. А. Казаринов.* Проточные батареи на основе производных хинонов и антрахинонов для крупномасштабного накопления и хранения электрической энергии

*В. В. Кондратьев.* Процессы интеркаляции в катодах на основе  $\text{Al}_x\text{V}_2\text{O}_5$  в  $\text{Mg}^{2+}$ - и  $\text{Zn}^{2+}$ -содержащих водных электролитах

*А. Г. Кривенко.* Проблемы корректных измерений наноструктурированных электродов

*Д. А. Медведев.* Химические и электрохимические аспекты применения буферных слоев в твердооксидных топливных элементах

*В. В. Никоненко.* Концентрационная поляризация в электромембранных системах

*А. М. Скундин.* Особенности интерпретации результатов электрохимического эксперимента

*Н. В. Смирнова.* Суперконденсаторы на основе углеродных материалов, полученных из отходов переработки растительного сырья

*В. С. Соколов.* Быстрый перенос протонов, освобождаемых из фотоактивируемого соединения на границе липидной мембраны с водой

*С. В. Стаханова.* Подходы к разработке электролитов для суперконденсаторов с расширенным температурным интервалом эксплуатации

*Н. Ф. Уваров.* Гибридные нанокompозитные твердые электролиты

Программа устных сессий конференции доступна на сайте симпозиума: <https://frumkinsymp.ru/index.php/program-symp>.

Сборник тезисов (на русском языке) и Book of Abstracts (на английском языке) можно загрузить с сайта XXII Менделеевского съезда: <https://mendeleevcongress.ru/>. Тезисы находятся в упакованном файле, при распаковке которого необходимо выбрать файл Tom\_4\_Ru\_Symposia\_11\_12\_13.pdf, содержащий тезисы трех симпозиумов, включая 11-й Фрумкинский. Тезисы заочных докладов симпозиума содержатся в файле Tom\_7\_Ru\_zaochnie\_sect\_6\_7\_8\_9\_Symposia.pdf.

*М. А. Воротынцева,*  
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник  
Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
председатель Программного комитета симпозиума

*А. А. Некрасов,*  
доктор химических наук, заведующий лабораторией  
электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах  
Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
ученый секретарь Оргкомитета симпозиума

## СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛА за 2024 г., том 24

## № 1

Вольфкович Ю. М.

Суперконденсаторы, выпускаемые промышленными компаниями ..... 3

Саввина А. А., Карасева Е. В., Мочалов С. Э., Колосницын В. С.

Влияние концентрации перхлората лития на числа переноса катиона лития в сульфолановых растворах ..... 28

Мещерякова М. О., Филиппова М. В., Бурыгин Г. Л., Казаринов И. А.

Кислородный биокатод на основе *laccase Pleurotus ostreatus* НК-35 для биотопливного элемента ..... 38

Содержание журнала за 2023 г., том 23 ..... 50

Авторский указатель тома 23, 2023 г. .... 54

## № 2

Ушаков А. В., Рыбаков К. С., Хрыкина А. В., Гамаюнова И. М.

Вероятностные модели ёмкости электродного материала в широком диапазоне токовых нагрузок ..... 59

Гаврилюк А. А., Кулешов В. Н., Курочкин С. В., Ланская И. И., Исаев Я. В.

Композитные каталитические сплавы Ni-Mo и Ni-Mo-Co для щелочного электролиза воды ..... 76

Кошкина А. А., Ярославцева Т. В., Урусова Н. В., Резницких О. Г., Хрусталева М. А., Нефедова К. В., Журавлев В. Д., Бушкова О. В.

Бораты лития как поверхностный защитный слой для литий-марганцевой шпинели ..... 88

Бурчаков А. В., Емельянова У. А., Гаркушин И. К., Дворянова Е. М., Финогенов А. А.

Моделирование фазового комплекса и экспериментальное выявление составов электролитных низкоплавких смесей в стабильном треугольнике LiF-NaF-KCl четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-$  ..... 103

## № 3

Кулова Т. Л., Скундин А. М.

Твёрдые полимерные электролиты на основе нафiona для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов ..... 117

Ушаков А. В., Рыбаков К. С., Хрыкина А. В.

Композитные электроды на основе  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и углеродных нанотрубок: влияние состава, толщины и морфологии поверхности на электрохимические свойства ..... 133

Леонова А. М., Леонова Н. М., Суздальцев А. В.

Поведение электроосажденной пленки кремния на стеклоуглероде при литировании и делиитировании ..... 150

Пантюхина М. И., Дунюшкина Л. А.

Новый катодный материал  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  для твердооксидного топливного элемента: синтез и электропроводность ..... 161

#### № 4

От редактора ..... 173

Чикишев С. А., Иванов А. В., Строева А. Ю., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А.,  
Ичетовкин З. Н., Бобро М. С., Воротников В. А., Дувакин А. М., Кузьмин А. В.

Применение метода распределения времён релаксации для анализа поляризационного сопротивления трубчатых ТОТЭ ..... 174

Иванов А. В., Чикишев С. А., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Ичетовкин З. Н.,  
Фоминых А. М., Воротников В. А., Бобро М. С., Кузьмин А. В.

Улучшение характеристик трубчатых ТОТЭ за счёт применения никель-кобальтового сплава в составе композитного анода ..... 180

Строева А. Ю., Воротников В. А., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А.,  
Ичетовкин З. Н., Дувакин А. М., Ананченко Б. А., Кузьмин А. В.

Влияние методики синтеза на микроструктуру материалов допированного цирконата лантана ..... 185

Фёдоров Н. А., Уваров Н. Ф., Улихин А. С.

Получение полимерных электролитов на основе полиуретанового эластомера методом набухания ..... 191

Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Бобро М. С., Строева А. Ю., Кузьмин А. В.

Электрохимические характеристики  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  катода в контакте с  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  протон-проводящим электролитом ..... 196

Хохлова М. О., Шубникова Е. В., Тропин Е. С., Брагина О. А., Немудрый А. П.

Использование микротрубчатых твердооксидных элементов для совместного электролиза углекислого газа и водяного пара ..... 201

Опарина Д. В., Ичетовкин З. Н., Чикишев С. А., Ичетовкина В. А., Бервицкая О. С.,  
Строева А. Ю., Кузьмин А. В.

Влияние микроструктуры трубчатой основы ТОТЭ на формирование пленочного слоя электролита SSZ ..... 206

Мамонова В. Е., Шубникова Е. В., Арапова М. В., Брагина О. А., Немудрый А. П.

Квазиравновесное выделение кислорода из оксидов, применяемых в качестве электродов твердооксидных топливных элементов и электролизеров ..... 211

Кызласова Д. А., Улихин А. С., Уваров Н. Ф.

Композитные твердые электролиты на основе соли N-метил-N-пропилпиперидиния, допированной литием ..... 216

Мальбахова И. А., Багисhev А. С., Воробьев А. М., Борисенко Т. А.,  
Улихин А. С., Титков А. И.

Получение несущих электролитов на основе оксида церия, допированного самарием, методом гибридной струйной печати ..... 221

Кунгурцев Ю. Е., Пономарева В. Г.

Протонная проводимость модифицированных полимерных мембран на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ..... 227

ЮРИЙ ПАВЛОВИЧ ЗАЙКОВ (к семидесятипятилетию со дня рождения) ..... 232

## TABLE OF CONTENTS 2024

## № 1

Volfkovich Yu. M.

Supercapacitors produced by industrial companies ..... 3

Savvina A. A., Karaseva E. V., Mochalov S. E., Kolosnitsyn V. S.

Effect of lithium perchlorate concentration on lithium cation transference number  
in sulpholane solutions ..... 28

Meshcheryakova M. O., Filippova M. V., Burygin G. L., Kazarinov I. A.

Oxygen biocathode based on *laccase Pleurotus ostreatus* HK-35 for biofuel cell ..... 38

Table of contents 2023 ..... 52

Author index 2023 ..... 55

## № 2

Ushakov A. V., Rybakov K. S., Khrykina A. V., Gamayunova I. M.

Probabilistic models of the capacity of the electrode material in a wide range of current  
loads ..... 59

Gavrilyuk A. A., Kuleshov V. N., Kurochkin S. V., Lanskaya I. I., Isaev Ya. V.

Ni-Mo and Ni-Mo-Co composite catalytic alloys for alkaline  
water electrolysis ..... 76

Koshkina A. A., Yaroslavtseva T. V., Urusova N. V., Reznitskikh O. G.,

Khrustalev M. A., Nefedova K. V., Zhuravlev V. D., Bushkova O. V.

Lithium borates as a surface protective layer for lithium-manganese spinel ..... 88

Burchakov A. V., Emelyanova U. A., Garkushin I. K., Dvoryanova E. M., Finogenov A. A.

Phase complex modeling and experimental identification of the compositions of low-  
melting electrolyte mixtures in the stable triangle LiF-NaF-KCl of the quaternary recip-  
rocal system  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-$  ..... 103

## № 3

Kulova T. L., Skundin A. M.

Nafion-based solid polymer electrolytes for lithium-ion and sodium-ion batteries ..... 117

Ushakov A. V., Rybakov K. S., Khrykina A. V.

Composite electrodes based on  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and carbon nanotubes:  
The influence of composition, thickness and surface morphology on electrochemical  
properties ..... 133

Leonova A. M., Leonova N. M., Suzdaltsev A. V.

Behavior of electrodeposited silicon film on glassy carbon during lithiation and delithi-  
ation ..... 150

Pantukhina M. I., Dunushkina L. A.

New cathode material  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  for solid oxide fuel cell: Synthe-  
sis and electrical conductivity ..... 161



## № 4

From the Editor .....	173
<i>Chikishev S. A., Ivanov A. V., Stroeve A. Yu., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Bobro M. S., Vorotnikov V. A., Duvakin A. M., Kuzmin A. V.</i> Application of the distribution of relaxation times method for the analysis of the polarization resistance of tubular SOFC .....	174
<i>Ivanov A. V., Chikishev S. A., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Fominykh A. M., Vorotnikov V. A., Bobro M. S., Kuzmin A. V.</i> Application of nickel-cobalt alloy in the composite anode to enhance characteristics of tubular SOFCs .....	180
<i>Stroeve A. Yu., Vorotnikov V. A., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Duvakin A. M., Ananchenko B. A., Kuzmin A. V.</i> The effect of synthesis technique on the microstructure of doped lanthanum zirconate materials .....	185
<i>Fedorov N. A., Uvarov N. F., Ulihin A. S.</i> Preparation of polymer electrolytes based on polyurethane elastomer by the swelling method .....	191
<i>Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Bobro M. S., Stroeve A. Yu., Kuzmin A. V.</i> Electrochemical characteristics of the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ cathode contacting the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolyte .....	196
<i>Khokhlova M. O., Shubnikova E. V., Tropin E. S., Bragina O. A., Nemudry A. P.</i> Microtubular solid oxide cells for carbon dioxide and water steam co-electrolysis .....	201
<i>Oparina D. V., Ichetovkin Z. N., Chikishev S. A., Ichetovkina V. A., Bervitskaya O. S., Stroeve A. Yu., Kuzmin A. V.</i> The influence of the microstructure of the SOFC tubular basis on the formation of the film layer of the SSZ electrolyte .....	206
<i>Mamonova V. E., Shubnikova E. V., Arapova M. V., Bragina O. A., Nemudry A. P.</i> Quasi-equilibrium oxygen release from oxides used as electrodes in solid oxide fuel cells and electrolyzers .....	211
<i>Kyzlasova D. A., Ulihin A. S., Uvarov N. F.</i> Composite solid electrolytes based on lithium doped N-methyl-N-propylpiperidinium salt .....	216
<i>Malbakhova I. A., Bagishev A. S., Vorobyev A. M., Borisenko T. A., Ulihin A. S., Titkov A. I.</i> Fabrication of supporting electrolytes based on samarium doped cerium oxide by hybrid inkjet printing .....	221
<i>Kungurtsev Yu. E., Ponomareva V. G.</i> Proton conductivity of modified polymeric membranes based on $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ .....	227
To the 75th Anniversary Yury P. Zaikov .....	232

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 24, 2024 г.

Ананченко Б. А. № 4, с. 185  
 Арапова М. В. № 4, с. 211  
 Багишев А. С. № 4, с. 221  
 Бервицкая О. С. № 4, с. 174, 180, 185, 196, 206  
 Бобро М. С. № 4, с. 174, 180, 196  
 Борисенко Т. А. № 4, с. 221  
 Брагина О. А. № 4, с. 201, 211  
 Бурчаков А. В. № 2, с. 103  
 Бурыгин Г. Л. № 1, с. 38  
 Бушкова О. В. № 2, с. 88  
 Вольфкович Ю. М. № 1, с. 3  
 Воробьев А. М. № 4, с. 221  
 Воротников В. А. № 4, с. 174, 180, 185  
 Гаврилюк А. А. № 2, с. 76  
 Гамаюнова И. М. № 2, с. 59  
 Гаркушин И. К. № 2, с. 103  
 Дворянова Е. М. № 2, с. 103  
 Дувакин А. М. № 4, с. 174, 185  
 Дунюшкина Л. А. № 3, с. 161  
 Емельянова У. А. № 2, с. 103  
 Журавлев В. Д. № 2, с. 88  
 Иванов А. В. № 4, с. 174, 180  
 Исаев Я. В. № 2, с. 76  
 Ичетовкина В. А. № 4, с. 174, 180, 185, 196, 206  
 Ичетовкин З. Н. № 4, с. 174, 180, 185, 206  
 Казаринов И. А. № 1, с. 38  
 Карасева Е. В. № 1, с. 28  
 Колосницын В. С. № 1, с. 28  
 Кошкина А. А. № 2, с. 88  
 Кузьмин А. В. № 4, с. 174, 180, 185, 196, 206  
 Кулешов В. Н. № 2, с. 76  
 Кулова Т. Л. № 3, с. 117  
 Кунгурцев Ю. Е. № 4, с. 227  
 Курочкин С. В. № 2, с. 76

Кызласова Д. А. № 4, с. 216  
 Ланская И. И. № 2, с. 76  
 Леонова А. М. № 3, с. 150  
 Леонова Н. М. № 3, с. 150  
 Мальбахова И. А. № 4, с. 221  
 Мамонова В. Е. № 4, с. 211  
 Мещерякова М. О. № 1, с. 38  
 Мочалов С. Э. № 1, с. 28  
 Немудрый А. П. № 4, с. 201, 211  
 Нефедова К. В. № 2, с. 88  
 Опарина Д. В. № 4, с. 206  
 Пантюхина М. И. № 3, с. 161  
 Пономарева В. Г. № 4, с. 227  
 Резницких О. Г. № 2, с. 88  
 Рыбаков К. С. № 2, с. 59; № 3, с. 133  
 Саввина А. А. № 1, с. 28  
 Скундин А. М. № 3, с. 117  
 Строева А. Ю. № 4, с. 174, 185, 196, 206  
 Суздальцев А. В. № 3, с. 150  
 Титков А. И. № 4, с. 221  
 Тропин Е. С. № 4, с. 201  
 Уваров Н. Ф. № 4, с. 191, 216  
 Улихин А. С. № 4, с. 191, 216, 221  
 Урусова Н. В. № 2, с. 88  
 Ушаков А. В. № 2, с. 59; № 3, с. 133  
 Фёдоров Н. А. № 4, с. 191  
 Филиппова М. В. № 1, с. 38  
 Финогенов А. А. № 2, с. 103  
 Фоминых А. М. № 4, с. 180  
 Хохлова М. О. № 4, с. 201  
 Хрусталева М. А. № 2, с. 88  
 Хрыкина А. В. № 2, с. 59; № 3, с. 133  
 Чикишев С. А. № 4, с. 174, 180, 206  
 Шубникова Е. В. № 4, с. 201, 211  
 Ярославцева Т. В. № 2, с. 88

## AUTHOR INDEX 2024

- Ananchenko B. A. № 4, p. 185  
 Arapova M. V. № 4, p. 211  
 Bagishev A. S. № 4, p. 221  
 Bervitskaya O. S. № 4, p. 174, 180, 185, 196, 206  
 Bobro M. S. № 4, p. 174, 180, 196  
 Borisenko T. A. № 4, p. 221  
 Bragina O. A. № 4, p. 201, 211  
 Burchakov A. V. № 2, p. 103  
 Burygin G. L. № 1, p. 38  
 Bushkova O. V. № 2, p. 88  
 Chikishev S. A. № 4, p. 174, 180, 206  
 Dunushkina L. A. № 3, p. 161  
 Duvakin A. M. № 4, p. 174, 185  
 Dvoryanova E. M. № 2, p. 103  
 Emelyanova U. A. № 2, p. 103  
 Fedorov N. A. № 4, p. 191  
 Filippova M. V. № 1, p. 38  
 Finogenov A. A. № 2, p. 103  
 Fominykh A. M. № 4, p. 180  
 Gamayunova I. M. № 2, p. 59  
 Garkushin I. K. № 2, p. 103  
 Gavrilyuk A. A. № 2, p. 76  
 Ichetovkina V. A. № 4, p. 174, 180, 185, 196, 206  
 Ichetovkin Z. N. № 4, p. 174, 180, 185, 206  
 Isaev Ya. V. № 2, p. 76  
 Ivanov A. V. № 4, p. 174, 180  
 Karaseva E. V. № 1, p. 28  
 Kazarinov I. A. № 1, p. 38  
 Khokhlova M. O. № 4, p. 201  
 Khrustalev M. A. № 2, p. 88  
 Khrykina A. V. № 2, p. 59; № 3, p. 133  
 Kolosnitsyn V. S. № 1, p. 28  
 Koshkina A. A. № 2, p. 88  
 Kuleshov V. N. № 2, p. 76  
 Kulova T. L. № 3, p. 117  
 Kungurtsev Yu. E. № 4, p. 227  
 Kurochkin S. V. № 2, p. 76  
 Kuzmin A. V. № 4, p. 174, 180, 185, 196, 206  
 Kyzlasova D. A. № 4, p. 216  
 Lanskaya I. I. № 2, p. 76  
 Leonova A. M. № 3, p. 150  
 Leonova N. M. № 3, p. 150  
 Malbakhova I. A. № 4, p. 221  
 Mamonova V. E. № 4, p. 211  
 Meshcheryakova M. O. № 1, p. 38  
 Mochalov S. E. № 1, p. 28  
 Nefedova K. V. № 2, p. 88  
 Nemudry A. P. № 4, p. 201, 211  
 Oparina D. V. № 4, p. 206  
 Pantyukhina M. I. № 3, p. 161  
 Ponomareva V. G. № 4, p. 227  
 Reznitskikh O. G. № 2, p. 88  
 Rybakov K. S. № 2, p. 59; № 3, p. 133  
 Savvina A. A. № 1, p. 28  
 Shubnikova E. V. № 4, p. 201, 211  
 Skundin A. M. № 3, p. 117  
 Stroeve A. Yu. № 4, p. 174, 185, 196, 206  
 Suzdaltsev A. V. № 3, p. 150  
 Titkov A. I. № 4, p. 221  
 Tropin E. S. № 4, p. 201  
 Ulihin A. S. № 4, p. 191, 216, 221  
 Urusova N. V. № 2, p. 88  
 Ushakov A. V. № 2, p. 59; № 3, p. 133  
 Uvarov N. F. № 4, p. 191, 216  
 Volfkovich Yu. M. № 1, p. 3  
 Vorobyev A. M. № 4, p. 221  
 Vorotnikov V. A. № 4, p. 174, 180, 185  
 Yaroslavtseva T. V. № 2, p. 88  
 Zhuravlev V. D. № 2, p. 88

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 500 1

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

---

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

---

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

---

Подписной индекс издания 20844. Подписку на печатные издания можно оформить в Интернет-каталоге ГК «Урал-Пресс» ([ural-press.ru](http://ural-press.ru)). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе ([energetica.sgu.ru](http://energetica.sgu.ru))

---

Подписано в печать 21.02.2025. Подписано в свет 28.02.2025. Выход в свет 28.02.2025.  
Формат 60 × 84 1/8. Усл. печ. л. 6.53 (7.0). Тираж 100. Заказ 17-Т

---

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