

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

2023

ТОМ 23 № 1

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 23 № 1 2023

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

ISSN 1608-4039

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 23 No. 1 2023

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Редакционная коллегия:

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

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

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

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

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

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

д-р хим. наук *А. В. Иванищев* (Россия)

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

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

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

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

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

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

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

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

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

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

д-р хим. наук, 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

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

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

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

<http://energetica.sgu.ru>

E-mail: info@energetica.sgu.ru, burashnikova_mm@mail.ru

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University,

Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

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 (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

<i>Прохоров И. Ю.</i> Цифровая осциллография полимерных мембран с протонной проводимостью	3	<i>Леонова Н. М., Леонова А. М., Баширов О. А., Лебедев А. С., Трофимов А. А., Суздальцев А. В.</i> Аноды на основе C/SiC для литий-ионных источников тока	41
<i>Макарова А. Д., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Морозова Н. О., Байняшев А. М., Кузьмина В. М., Гоннова Я. А.</i> Импедансная спектроскопия модифицированных титанатов калия. II	26	ХРОНИКА	
<i>Брудник С. В., Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Алфёров А. А., Целуйкин В. Н., Мостовой А. С.</i> Электрохимическое восстановление многослойного оксида графена в щелочном электролите	33	Международная специализированная выставка «Автономные источники тока – 2023»	51

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

Prokhorov I. Yu.
Digital oscillography of proton-conductive
polymer membranes

3

*Makarova A. D., Goffman V. G.,
Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V.,
Vikulova M. A., Morozova N. O.,
Bainyashv A. M., Kuzmina V. M.,
Gonnova I. A.*

Impedance spectroscopy of modified
potassium titanates. II

26

*Brudnik S. V., Yakovlev A. V.,
Yakovleva E. V., Alferov A. A.,
Tseluikin V. N., Mostovoy A. S.*
Electrochemical reduction of multilayer
graphene oxide in alkaline electrolyte

33

*Leonova N. M., Leonova A. M.,
Bashirov O. A., Lebedev A. S.,
Trofimov A. A., Suzdaltsev A. V.*
C/SiC-based anodes for lithium-ion
current sources

41

CHRONICLE

International Specialized Fair
“INDEPENDABLE POWER
SOURCES – 2023”

51

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. 2023. Т. 23, № 1. С. 3–25

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 3–25

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-3-25>, EDN: FXSDDK

Научная статья

УДК 544.6.018.462.42:544.6.018.47-036.5:538.931:621.317.351:621.317.31.014.33

ЦИФРОВАЯ ОСЦИЛЛОГРАФИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН С ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

И. Ю. Прохоров

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

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

Аннотация. Литые мембраны на основе поливинилового спирта перспективны для создания не только доступных топливных элементов и синтезаторов, но и дешевых источников воды и микро-электромеханических систем. Для управления свойствами таких мембран требуется глубокое понимание механизмов переноса заряда и их связи со структурой, формирующейся при том или ином составе и технологии изготовления. В настоящей работе предложен способ исследования структуры полимерных мембран с протонной проводимостью путем цифровой осциллографии ионных токов, возбуждаемых низкочастотными прямоугольными импульсами с амплитудами ниже порогового напряжения начала ионной проводимости в дегидратированной мембране, и анализа получаемых импульсов ионного тока (спайков) в рамках модели протонного насоса, действующего в каждом слое мембраны. Фурье-преобразование осциллограмм обнаруживает 2–4 последовательности спайков, соответствующие фазам с разной ионной проводимостью, и позволяет определить толщину высокопроводящих слоев (7–30 мкм) и низкопроводящих прослоек (1–7 мкм) фаз, образующихся в процессе полимеризации. Описана причина формирования берстов из одиночных спайков как последовательное превышение плотностью возбужденных протонов порогового значения в высокопроводящих слоях. Предложен механизм возникновения резонанса, наблюдаемого в сухих протонных мембранах при частотах 2.2–3.0 кГц, как точки слияния берстов с дальнейшим увеличением импеданса за счет отставания протонов и снижения эффективной толщины активных слоев. Оценена эффективная концентрация (10^{12} – 10^{13} см⁻³) и скорость носителей заряда (5–18 см/с для высокопроводящей фазы), которая оказалась значительно выше наблюдаемой в растворах. Исследована асимметрия мембран, которая проявляется при низких частотах и приводит к генерации постоянного ионного тока при возбуждении чисто переменным током. Обнаружено, что контролирующей кажущуюся проводимость вклад в общее омическое сопротивление вносится отнюдь не основными слоями, а тонкой, предположительно поверхностной, прослойкой с очень низкой скоростью ионов. Сделаны выводы об оптимизации технологии и состава протонных мембран для разных областей применения.

Ключевые слова: протонные электролиты, полимерные электролиты, неэлектронные явления переноса, цифровая осциллография, спайки, берсты, вольтамперные характеристики, частотные характеристики, резонансные явления

Для цитирования: Прохоров И. Ю. Цифровая осциллография полимерных мембран с протонной проводимостью // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 3–25. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-3-25>, EDN: FXSDDK

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

Article

Digital oscillography of proton-conductive polymer membranes

I. Yu. Prokhorov

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

Igor Yu. Prokhorov, iprokh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2552-2684>

Abstract. Polyvinyl alcohol-based cast membranes have promising application in creating commonly available fuel cells and fuel synthesizers, as well as inexpensive water sources and microelectromechanical systems. In order to control the properties of such membranes a deep understanding of the charge transfer mechanisms and their relationship with the structure formed at a certain composition and manufacturing technology is required. A method for studying the structure of the proton-conductive polymer membranes using digital oscillography of ion currents excited by the low-frequency rectangular pulses with the amplitudes below the threshold voltage of the ionic conductivity in a dehydrated membrane, and for the analysis of the resulting ion current pulses (spikes) in the frames of the model of a proton pump acting in each layer of the membrane is proposed in this paper. Fast Fourier transform of these oscillograms reveals from 2 to 4 branches or spike sequences corresponding to the phases with different ionic conductivity and makes it possible to determine the thicknesses of both high-conductivity phase layers (7–30 μm) and low-conductivity phase interlayers (1–7 μm) formed in the process of polymerization. The reason of spike merging into bursts is described in terms of successively induced increase in the excited proton density over a threshold value in highly conductive layers. The resonance observed in dry proton membranes at the frequencies of about 2.2 to 3.0 kHz is interpreted as the burst merge point with the further increase in impedance due to proton lagging and respective decrease in the effective thickness of active layers. The effective charge carrier concentrations (as small as 10^{12} to 10^{13} cm^{-3}) and the velocity (from 5 to 18 cm/s for the highly conductive phases which turned out to be much higher than those observed in solutions) are estimated. The asymmetry of the cast membranes, which becomes apparent at low frequencies and causes the generation of a direct ion current in response to excitation by a purely alternating current, is studied. It is found that the apparent conductivity determining contribution to the total ohmic resistance is made by a thin interlayer with a very low ion velocity, presumably surface layer, rather than the main layers. The conclusion on the optimization of the production technology and the composition of the proton membranes for various applications is made.

Keywords: protonic electrolytes, polymer electrolytes, ionic transport, digital oscillography, spikes, bursts, current-voltage characteristics, frequency-response characteristics, resonance phenomena

For citation: Prokhorov I. Yu. Digital oscillography of proton-conductive polymer membranes. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 3–25 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-3-25>, EDN: FXSDDK

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

ВВЕДЕНИЕ

Литые мембраны на основе поливинилового спирта (ПВС), несмотря на долгую историю их исследований как электролитов для топливных элементов (ТЭ) и еще более долгую историю исследований протонных мембран на основе других полимеров, начиная с Nafion, остаются в центре внимания и в последние годы [1–4]. Причинами являются как доступность таких мембран, обходящихся в 10 раз дешевле Nafion [5] и патентно-чистых, так и обнадеживающие данные по рекордной протонной проводимости, которой удается достичь за счет варьирования состава и структуры (0.14 против 0.055 См/см для Nafion при одинаковых условиях [6]).

Актуальность первапорационных мембран на основе ПВС для разделения этилового спирта и воды при производстве топлива из биомассы, а также при получении

воды из воздуха в периоды засухи инициировала также исследования избирательности и, в связи с этим, структуры мембран [7]. Методом электронной микроскопии поперечных сечений было обнаружено, что при достаточно большой концентрации наполнителя наблюдается разделение фаз, из-за которого мембрана становится асимметричной, за счет агломерации и либо оседания более тяжелого наполнителя (например, глинистых минералов [3, 4]), либо всплытия более легкого [8] в процессе затвердевания. Было установлено, что, по крайней мере в случае первапорации, такие асимметричные мембраны могут обладать преимуществом над стандартными однородными пленками благодаря, с одной стороны, увеличению проницаемости, если сделать толстый несущий слой более рыхлым, а с другой стороны, повышению изби-

рательности за счет более плотного тонкого наружного слоя.

Поскольку управлять толщиной и свойствами фаз при их спонтанном разделении затруднительно, большинство авторов в настоящее время предпочитает конструировать мембраны с заданными свойствами методом послойного наращивания [9].

Недавние осциллографические исследования многослойных мембран обнаружили ряд неожиданных эффектов. При пропускании постоянного тока через мембрану в заполненной раствором двухкамерной ячейке в момент образования обедненного слоя возникает так называемый розовый шум (фликкер) неизвестной природы [10]. Спонтанное зарождение всплесков ионного тока (спайков), подобных наблюдаемым в нейробиологических клеточных процессах, имеет место в неорганических составных полиэлектролитах на основе гидрогелей [11]. Механическое возбуждение ионных токов в многослойных композиционных мембранах порождает берсты, состоящие из спайков, число которых равно числу слоев [12].

В настоящей работе выполнено фурье-преобразование ионных токов, возникающих в литых дегидратированных мембранах на основе ПВС под действием переменного напряжения в форме прямоугольных импульсов чередующейся полярности (меандра) разной частоты с амплитудой в пределах электрохимического окна, т. е. ниже порогового напряжения начала ионной проводимости. Обнаружено, что в представлении амплитуда-период в розовом шуме можно выделить две или более ветвей. Образующие эти ветви гармоники представляют собой спайки больших амплитуд, появляющиеся каждый со своей частотой, намного более низкой, чем частота приложенного напряжения. Построена модель протонных насосов в каждом слое и прослойке мембраны, количественно описывающая все наблюдаемые явления и позволяющая построить структуру каждой мембраны и связать ее с использованной технологией и составом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Мембраны на основе поливинилового спирта обычно содержат, помимо полимерной матрицы, поперечно-сшивающий агент для уменьшения водорастворимости, сульфокислоту для обеспечения переноса протонов и, при необходимости, наполнитель, представляющий собой твердую кислоту, для повышения как механической устойчивости, так и концентрации водородных ионов.

Поскольку поперечно-сшивающий агент нежелательно вводить непосредственно в шликер ввиду превращения ПВС в гидрогель (хотя такого рода работы тоже известны), изначально мембраны отливали из нешитого гидрогеля, а затем после сушки отдельно сшивали в растворе агента. Выбор агента был в этом случае крайне ограничен требованием высокой проникающей способности. Как правило, применялись глутаральдегид и тетраборат натрия (бура). Однако в дальнейшем было обнаружено, что если использовать в качестве сшивающего агента двухосновную сульфокислоту, в частности, сульфоянтарную кислоту, то ее можно вводить прямо в шликер, так как сшивание происходит в процессе полимеризации и дегидратации геля.

В настоящей работе для этой цели была использована дисульфоянтарная кислота (ДСЯК), полученная прямым сплавлением серной и янтарной кислот [13]. Навески ДСЯК и обработанного серной кислотой монтмориллонита (ММТ) вводились прямо в раствор ПВС при 90°C на магнитной мешалке. Однородный шликер выливался на керамическую глазированную пластину и высушивался при комнатной температуре.

Для получения мембран с максимально разнообразной структурой концентрация раствора ПВС варьировалась от 5 до 10%, а состояние ММТ – от полностью дегранулированного до полностью гранулированного. Было отлито три мембраны, исходные характеристики которых перечислены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Технология приготовления и состав исследуемых мембран

The process of making and the composition details of the membranes under study

№	Р-р ПВС, %	ДСЯК, вес. %	ММТ, вес. %	Сост. ММТ	Толщина, мкм
A	10	15	15	гран.	180
B	5	10	10	дегран.	90
C	10	10	10	дегран.	120

Высушенные на воздухе до достижения постоянных нижних значений массы и толщины мембраны зажимались между электродами из высокоплотного графита площадью $2.8 \times 4.0 \text{ см}^2$ усилием 5 Н (давление 4.5 кПа), образуя мембранно-электродный блок (МЕА). Электрические измерения выполнялись на установке, представленной на рис. 1 и включающей НЧ-генератор (G), измерительный резистор (R) сопротивлением 989 Ом, цифровые милливольтметр (mV) и микроамперметр (μA), однолучевой цифровой (1B Osc.) и двухлучевой аналоговый (2B Osc.) осциллографы.

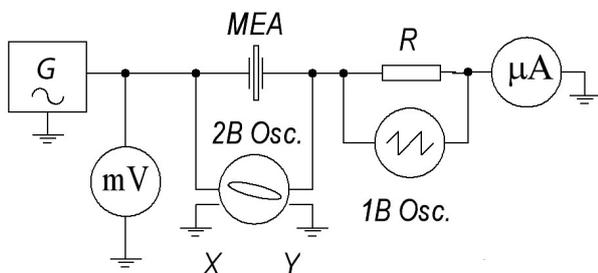


Рис. 1. Принципиальная схема измерительной установки

Fig. 1. The schematic diagram of the measuring equipment

Для установления стандартной ионной проводимости мембран в различных состояниях методом электрохимической ионной спектроскопии (ЭИС) из дегидратированных литых пленок были вырезаны круглые образцы-свидетели диаметром 18 мм и испытаны на установке, показанной на рис. 1, с фазометром вместо осциллографов и блокирующими электродами диаметром 15 мм из

нержавеющей стали. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Ионная проводимость исходных мембран по данным ЭИС

Ionic conductivity of the as-cast membranes measured with EIS

№	Ионная проводимость, См/см	
	Сухие	Влажные
A	$4.5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-6}$
B	$1.41 \cdot 10^{-7}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$
C	$0.99 \cdot 10^{-7}$	$1.11 \cdot 10^{-4}$

Согласно этим данным, лучшей по проводимости является мембрана В. Учитывая, что эта мембрана должна быть лучшей и по непроницаемости, поскольку отлита из пятипроцентного раствора ПВС (см. табл. 1) и поэтому обладает большей плотностью и степенью кристаллизации [14], она является наиболее избирательной и, следовательно, лучшей с точки зрения потребительских свойств. От двух других мембран мембрана В отличается большей однородностью, так как протонный донор в ней дегранулирован до состояния равномерно распределенных наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Электрические измерения

Электрофизические характеристики. Известно, что дегидратированные ионные проводники имеют смещенные вольтамперные характеристики (ВАХ), которые начинаются не от нуля, а от некоторого порогового напряжения порядка нескольких вольт [15, 16]. Интервал напряжений от нуля до этого порогового напряжения сопоставляется с электрохимическим окном, в котором не происходит никаких химических реакций [15].

Вольтамперные характеристики мембран А и В при разных частотах приведены на рис. 2. В линейных координатах и в широком диапазоне напряжений (левый график) ВАХ удовлетворительно отвечают закону Ома, но развертка начальных частей

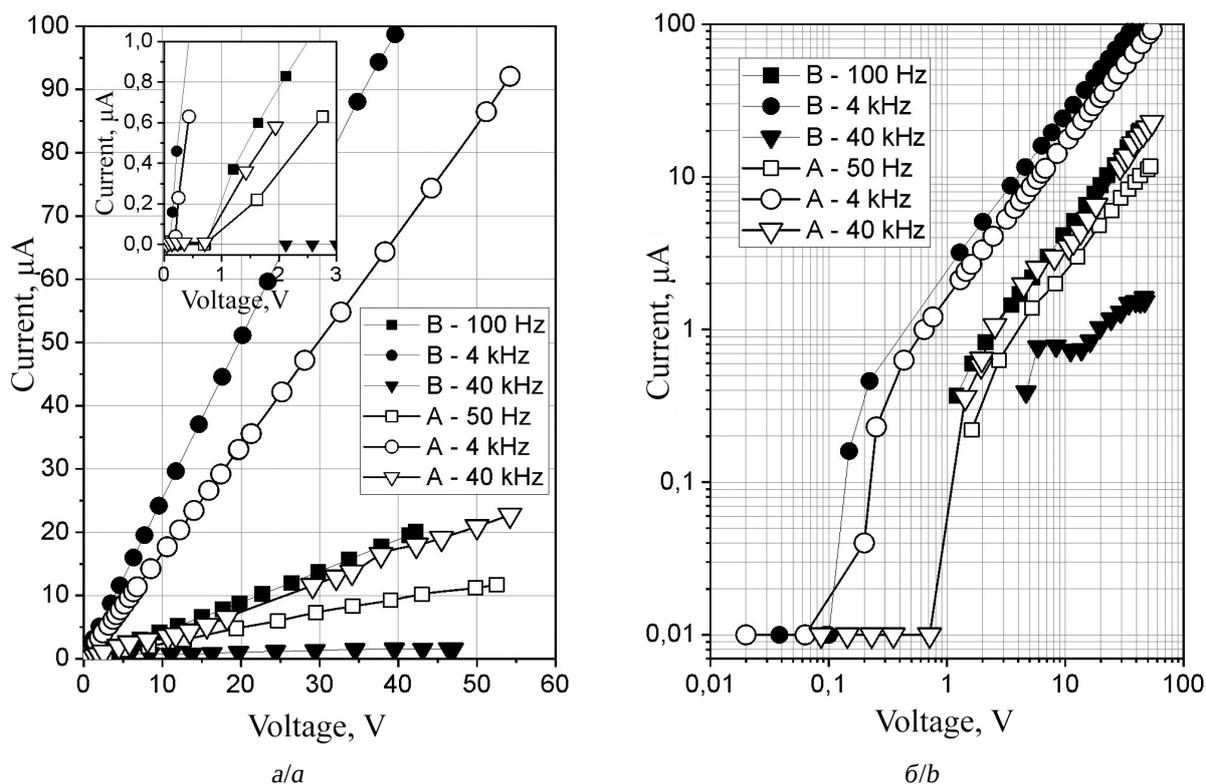


Рис. 2. Вольтамперные характеристики мембран А и В при разных частотах в линейных (а) и логарифмических (б) координатах. На врезке – начальные участки кривых

Fig. 2. Voltammetry of membranes A and B at different frequencies in linear (a) or logarithmic (b) coordinates. The inset shows the initial segments of the curves

этих кривых на врезке наглядно обнаруживает вышеупомянутый порог.

Для еще большей наглядности те же данные представлены на правом графике в логарифмических координатах. Закон Ома в этом представлении соответствует не просто линейным участкам, а линейным участкам с единичным наклоном. Кроме того, здесь легче определить пороговые напряжения методом экстраполяции. Видно, что эти пороговые напряжения нелинейно зависят от частоты с минимумом в килогерцевом диапазоне (рис. 3). Сама по себе эта, довольно сильная, зависимость свидетельствует о том, что пороговое напряжение не имеет чисто физической или хими-

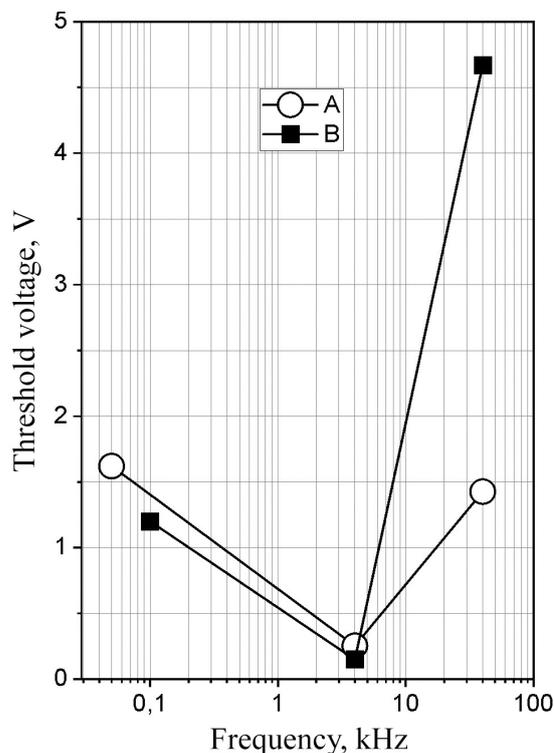


Рис. 3. Пороговое напряжение мембран А и В как функция частоты

Fig. 3. The threshold voltage of membranes A and B as a function of frequency

ческой природы и не является константой материала, а отражает динамические процессы, связанные с переносом заряда.

Нижний предел силы тока на рис. 2, б определяется чувствительностью используемой аппаратуры. Однако он, по-видимому, не является ни нулем, ни константой. Пример начального участка ВАХ, пересчитанного в удельную ионную проводимость, приняв равной отношению силы тока к напряжению и рабочей площади электродов, приведен на рис. 4. Он показывает две четко выраженные ступеньки с уровнями проводимости, различающимися на порядок, и резкий переход от одной ступеньки к другой.

На рис. 5 приведены снятые при напряжениях чуть выше пороговых частотные характеристики (ЧХ) исследуемых мембран в двух форматах: слева в виде ча-

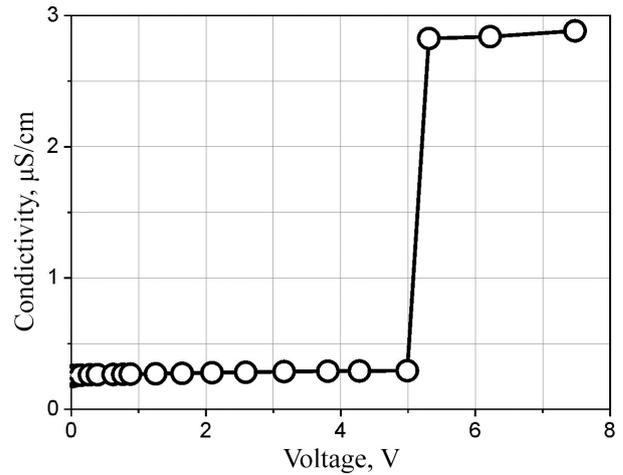


Рис. 4. Зависимость ионной проводимости от напряжения на примере мембраны А при частоте 4 кГц

Fig. 4. The dependence of ionic conductivity on the voltage for membrane A at the frequency of 4 kHz

стотной зависимости импеданса, справа – обратной ей частотной зависимости удель-

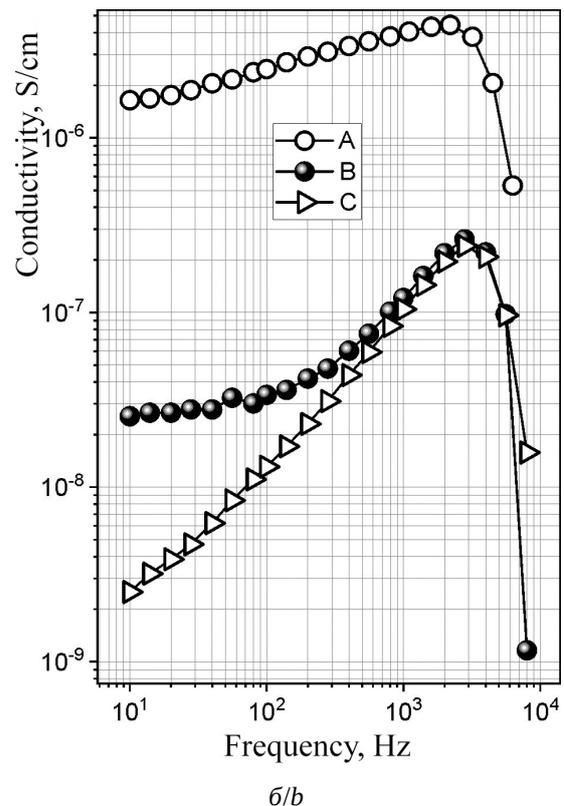
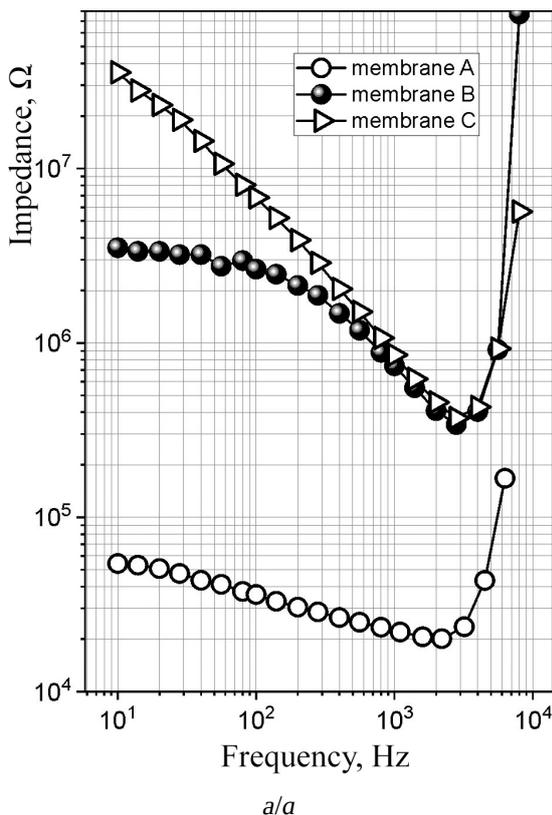


Рис. 5. Частотные зависимости импеданса (а) и удельной проводимости (б) исследуемых мембран, снятые при напряжениях чуть выше пороговых

Fig. 5. The frequency dependence of impedance (a) and conductivity (b) of the tested membranes measured at the voltage slightly exceeding the threshold value

ной проводимости. В отличие от типичных ниспадающих импедансных ЧХ, свойственных гидратированным протонным полимерным электролитам [17], дегидратированные мембраны обнаруживают четкий резонанс в районе 2.2–2.8 кГц. Внимательное изучение обнаруживает подобие импедансных ЧХ для гидратированных и дегидратированных мембран, но со сдвигом последних влево приблизительно на 3-4 порядка по частоте вследствие увеличения омического сопротивления (ср. табл. 2). По причине этого сдвига наблюдаемый на рис. 5 резонанс должен был бы наблюдаться в увлажненных пленках в мегагерцевом диапазоне частот. Такой резонанс действительно наблюдается, но обычно объясняется паразитной индуктивностью проводов и электрических соединений (например, [18]), поскольку со-

ответствующая ему индуктивность очень мала и близка к указанной величине. Низкочастотному же резонансу, наблюдаемому в настоящей работе, должна соответствовать на 3-4 порядка большая индуктивность.

Атипичное поведение ЧХ при высоких частотах делает дифференциальную электрохимическую спектроскопию непригодной для сколько-нибудь точного определения омического сопротивления.

Формат проводимости на рис. 5, б совместно с ВАХ в аналогичном формате на рис. 4 можно использовать для построения трехмерной диаграммы проводимость-напряжение-частота, что и выполнено на рис. 6. Трехмерная диаграмма наглядно показывает сложный рельеф электрохимического окна. Однако при всей сложности на нем не наблюдается пиков окислительно-восста-

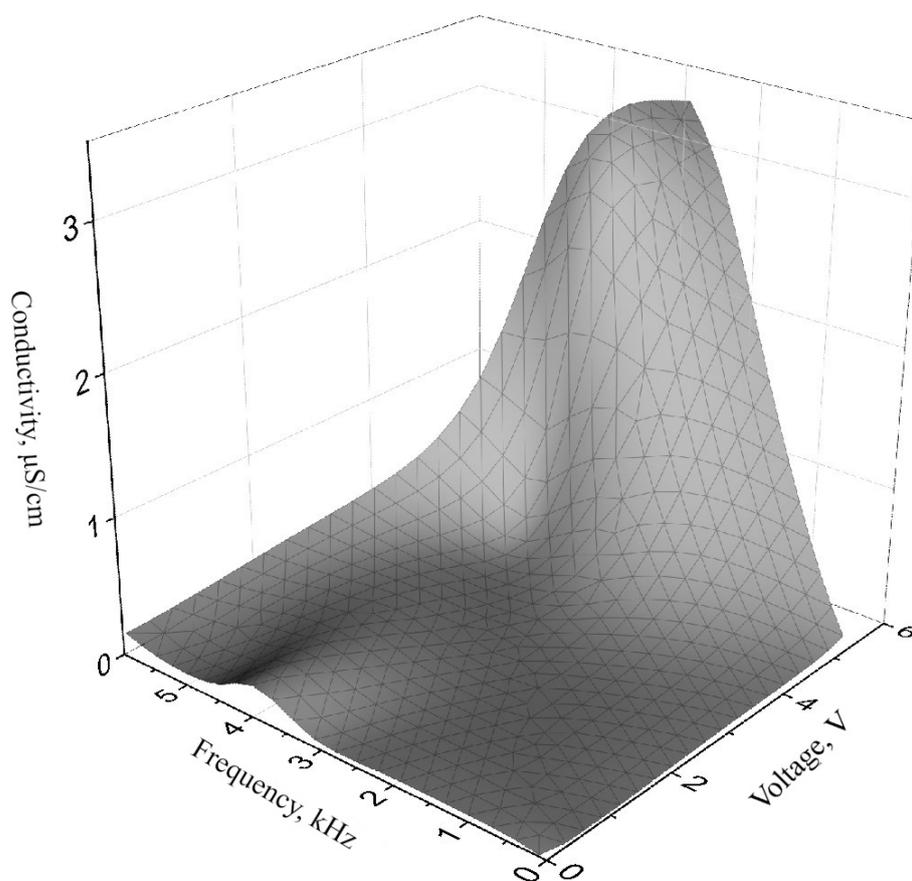


Рис. 6. Трехмерная диаграмма проводимость-напряжение-частота на примере мембраны А

Fig. 6. The 3D diagram of conductivity vs AC voltage and frequency for membrane A

новительных реакций, служащих предметом изучения циклической вольтамперометрии и наблюдавшийся также в работах [15, 16], посвященных протонным полимерным мембранам и гелям. В этой связи были выполнены дополнительные выборочные исследования по циклической вольтамперометрии на переменном токе.

Гистерезис. Циклическая вольтамперометрия является одной из базовых методик электрохимии [17]. Она применяется в основном для первичного исследования жидких электролитов и/или твердых электродов при постоянном токе. Существуют также методики вольтамперометрии на переменном токе с постоянной составляющей или без нее [18], менее надежные, но в принципе позволяющие получить больше информации. Во всех этих методиках главным предметом изучения является пара пиков, возникающих на ВАХ при повышении и понижении напряжения соответственно. Положение, высота и площадь этих пиков, а также их изменение при варьировании скорости сканирования позволяют получить сведения о типах реакций, площади и состоянии электродов, числе участвующих молекул, а также коэффициентах диффузии.

Коммерческие однородные дегидратированные протонные мембраны и гели также демонстрируют подобные пики на ВАХ [15, 16]. Однако в настоящей работе, как видно на рис. 2, 4, 6, такие пики отсутствуют (за исключением высокочастотной кривой для мембраны В на рис. 2); вместо них наблюдается четко выраженная ступенька.

Кроме того, как показали выборочные эксперименты на мембране А (рис. 7), в отличие от классических вольтамперограмм, нисходящая кривая (Down) возвращается в ноль, т. е. не создает остаточной поляризации электродов и идет выше восходящей кривой (Up), т. е. прохождение ионного тока после вольтамперометрии облегчается. Следовательно, гистерезис здесь соответствует не потерям энергии, а уменьшению высоты барьеров на пути тока, что подтверждается снижением пороговых напряжений.

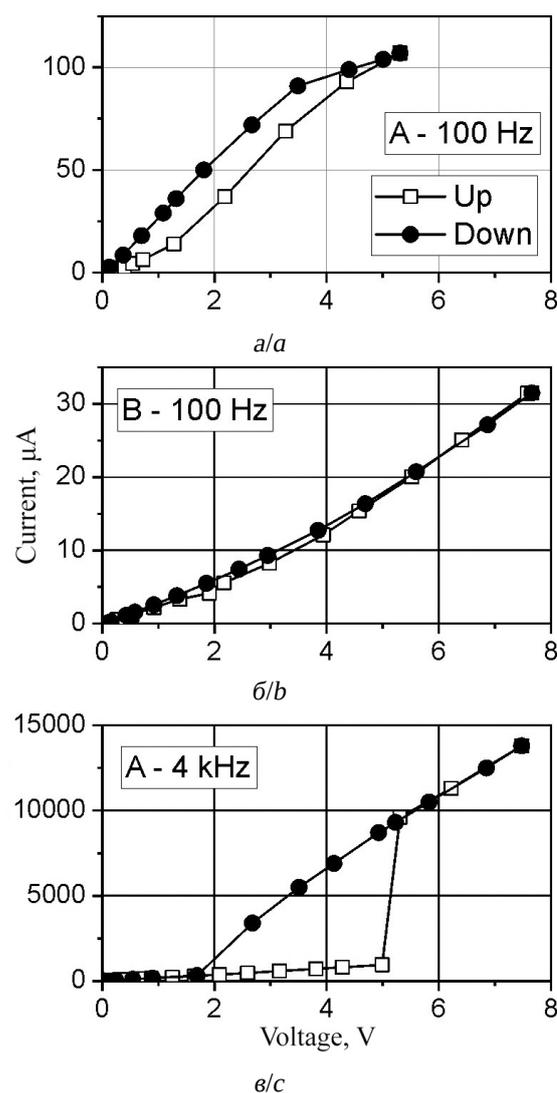


Рис. 7. Гистерезис ВАХ для мембраны А при частотах 100 Гц (а) и 4 кГц (в) и мембраны В при частотах 100 Гц (б)

Fig. 7. Hysteresis of CVC for membrane A at the frequencies of 100 Hz (a) and 4 kHz (c) and membrane B at the frequencies of 100 Hz (b)

Следует также отметить, что площадь петли гистерезиса в одной и той же мембране (А) больше при килогерцевых частотах, чем при 100 Гц, а при практически одинаковых частотах (50–100 Гц) в мембране А она больше, чем в мембране В.

Осциллография

Частотная зависимость допорогового ионного тока. Как прямоугольные, так и синусоидальные импульсы напряжения чередуются

щейся полярности с амплитудой ниже порогового значения порождают в исследуемых мембранах ионный ток в виде монополярных всплесков. Подобные всплески ионного тока давно наблюдаются в клеточных мембранах животных и растений [19, 20]. Одиночные всплески принято называть спайками, а их группы – берстами [21]. В полимерных протонных мембранах спайки также наблюдались (например, [22]).

При низких частотах ток проходит в виде одиночных спайков разной амплитуды и частоты, каждый из которых приходится на несколько периодов возбуждающего напряжения (см. осциллограмму 50 Гц на рис. 8). С ростом частоты примерно до 500 Гц спайки остаются одиночными, но частота их возрастает соответственно частоте возбуждающих импульсов. Так, если

при 50 Гц самые большие спайки наблюдались с частотой 3 Гц, то при, например, 200 Гц они будут идти уже с частотой 12 Гц. Иными словами, картина не меняется качественно, а просто сжимается во временном масштабе (см. осциллограмму 200 Гц на рис. 8).

При частоте около 700 Гц, где на ЧХ наблюдается перелом (см. рис. 5), на осциллограммах возникают берсты. Они представляют собой группы спайков (см. рис. 9) и становятся возможными, когда число импульсов напряжения на спайк приближается к единице. Число же спайков в берсте и их высота (форма берста), как будет показано ниже, определяются числом и толщиной слоев (см. осциллограмму 700 Гц на рис. 8). Берсты наблюдаются вплоть до резонансной частоты. Ток при берстах возрастает, а им-

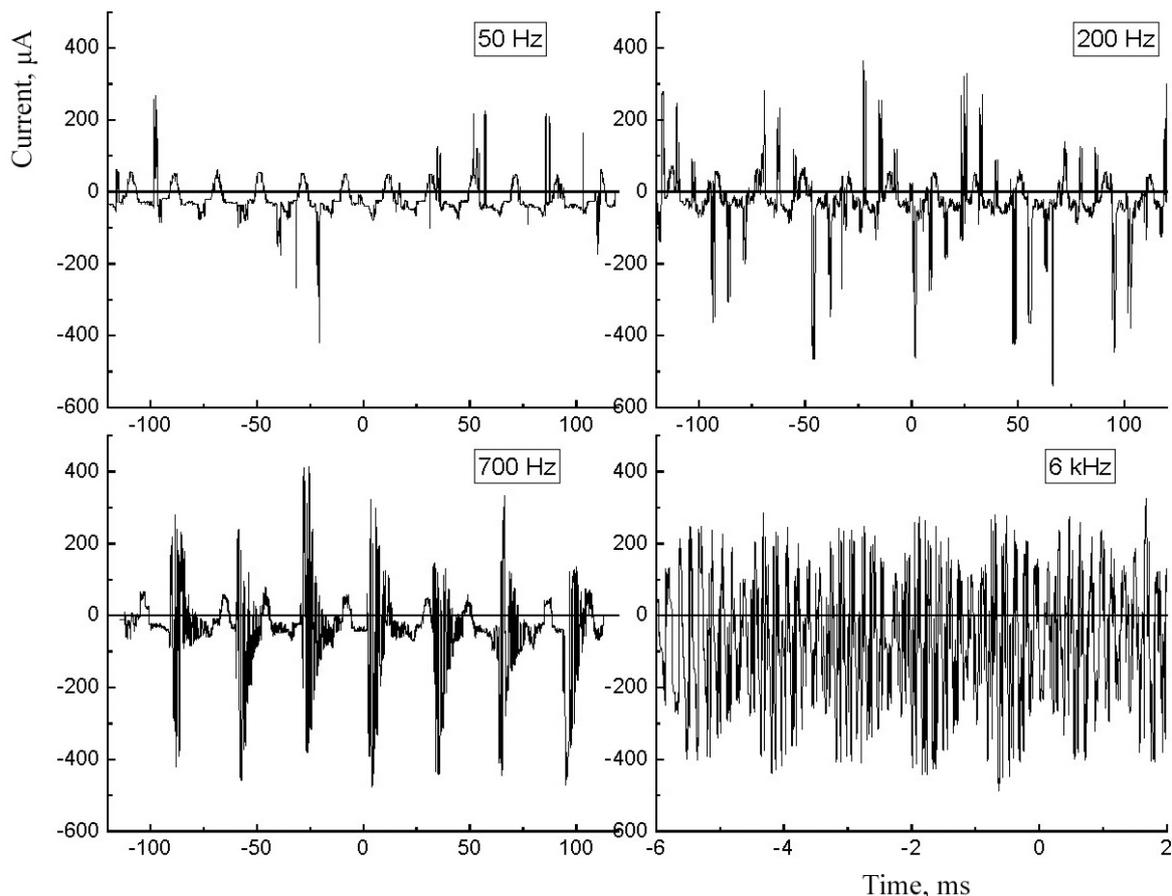


Рис. 8. Осциллограммы ионного тока в мембране А при напряжении 0.4 В и разных частотах
 Fig. 8. Oscillograms of ionic current in membrane A at the voltage of 0.4 V and various frequencies

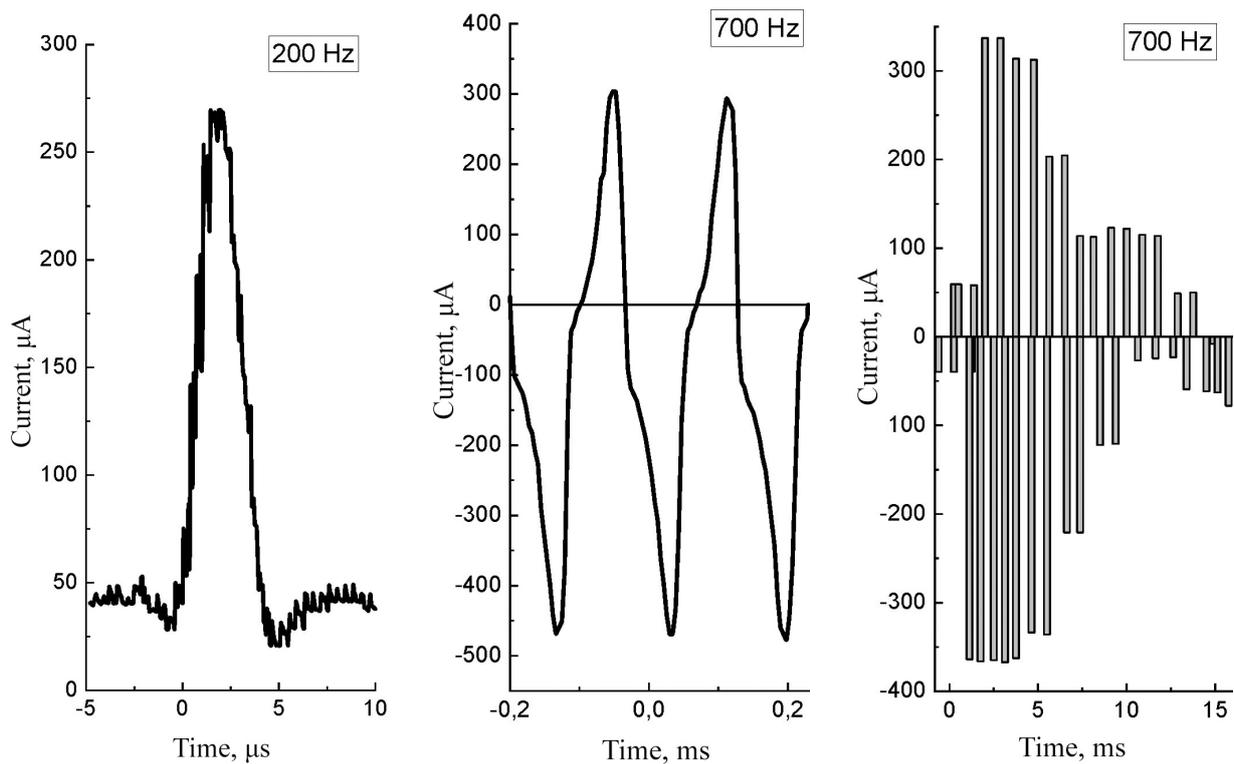


Рис. 9. Форма одиночного спайка (слева), спайков в составе берста (в центре) и состав берста (справа) при большем разрешении

Fig. 9. The shape of a single spike (on the left), the spikes constituting the burst (in the middle), and the burst composition (on the right) at higher resolution

педанс падает благодаря увеличению числа спайков в единицу времени.

Резонанс возникает, когда берсты сливаются (см. осциллограмму 6 кГц на рис. 8). Появляется пульсирующий переменный ток.

Как лучше всего видно на осциллограмме 700 Гц на рис. 8, для мембраны А берст состоит из 6–8 спайков, а его общая длина составляет около 12 мс. Как видно на рис. 9, берст состоит из биполярных спайков типа «медленная зарядка – быстрая разрядка» с периодом около 0.18 мс, из которых 0.09 мс занимает сам спайк и 0.09 мс – расстояние между спайками, на котором реализуется обратный спайк. Следует отметить, что 8 спайков на рис. 9 имели бы длительность около 1.1 мс, тогда как берст на рис. 8 занимает, как говорилось выше, около 12 мс. Причина кроется в амплитудах. На рис. 9 амплитуды ± 0.4 В. Но на рис. 8 такую амплитуду имеет только малая часть берста длиной как

раз порядка 1–2 мс из 12 мс, остальная часть малоамплитудная. На осциллограмме 6 кГц на рис. 8, где берсты уже слились и даже «вдавлились» друг в друга, высокоамплитудная часть как раз и составляет чуть больше 1 мс (период пульсаций), а малоамплитудная – просматривается на ее фоне.

Слияние берстов по мере повышения частоты происходит по следующей причине. Как говорилось выше, с ростом частоты картина не меняется качественно, а просто сжимается во временном масштабе за счет увеличения числа всплесков тока в единицу времени. Но это не относится к длинам спайков и берстов, определяемым временем зарядки конденсатора, которым является двойной электрический слой (ДЭС), образованный пространственными зарядами (ПЗ); эти длины при данных условиях являются константами. Поэтому берсты, а точнее, их высокоамплитудные (0.4 В) части продолжи-

тельностью 0.3–0.4 мс, с частотой не меняются, и условием резонанса является совпадение указанной продолжительности с периодом меандра. Это происходит при частоте 2-3 кГц, что соответствует действительности.

Сигнатуры структуры. Как следует из вышеописанного характера изменения осциллограмм с частотой возбуждающих импульсов, ввиду сжатия картины ионных токов по мере повышения частоты самое лучшее разрешение сигнала можно получить при самой низкой частоте при условии достаточно большого времени наблюдения. Такие осциллограммы для трех разных мембран А, В и С, снятые при одинаковых условиях (меандр 50 Гц, ±20 мВ, 12 с), приведены на рис. 10.

На рис. 10 видно, что сигналы от разных мембран различаются. В частности, осциллограмма мембраны В не имеет высоких пиков, тогда как мембрана А демонстрирует редкие высокие пики, а мембрана С – частые. Таким образом, осциллограммы индивидуальны и могут служить сигнатурами мембран.

Если рассортировать высокие пики на каждой осциллограмме по амплитуде и периоду, то образуются наборы спайков, графически представленные на рис. 11 и именуемые ниже главными последовательностями. Примечательной чертой их является прямая пропорциональность между амплитудой и периодом, т. е. чем больше спайк, тем реже он появляется. Коэффициенты корреляции при линейном фиттинге составляют 98–99%.

Для более объективного и строгого выявления всех подобных закономерностей сигнатуры на рис. 10 были подвергнуты быстрому Фурье-преобразованию (БФП), результаты которого представлены на рис. 12.

Результаты БФП показаны на врезках на рис. 12. Видно, что при низких частотах примерно до 100–200 Гц («частоты слияния мерцаний») амплитуда сигнала убывает обратно пропорционально частоте, что соответствует так называемому

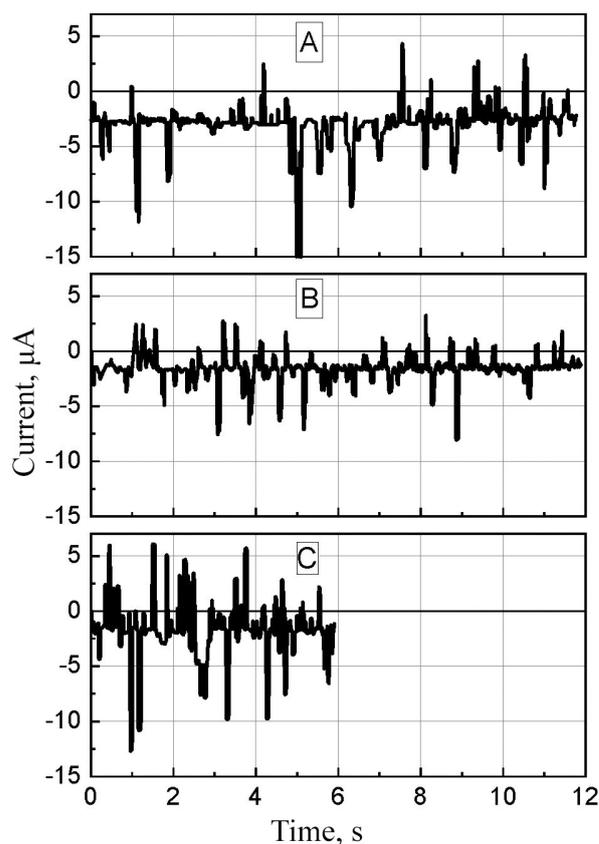


Рис. 10. Сигнатуры структуры исследуемых мембран А, В, С

Fig. 10. Structure signatures for the tested membranes А, В, С

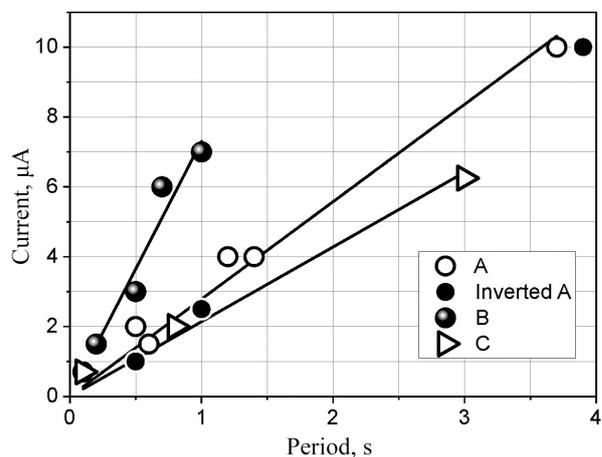


Рис. 11. Главные последовательности исследуемых мембран

Fig. 11. The main sequences of the tested membranes розовому шуму (или фликкер-шуму, или $1/f$ -шуму) [10, 23, 24], а затем резко возрастает примерно в соответствии с представлениями о фиолетовом шуму (или f^2 -шуму).

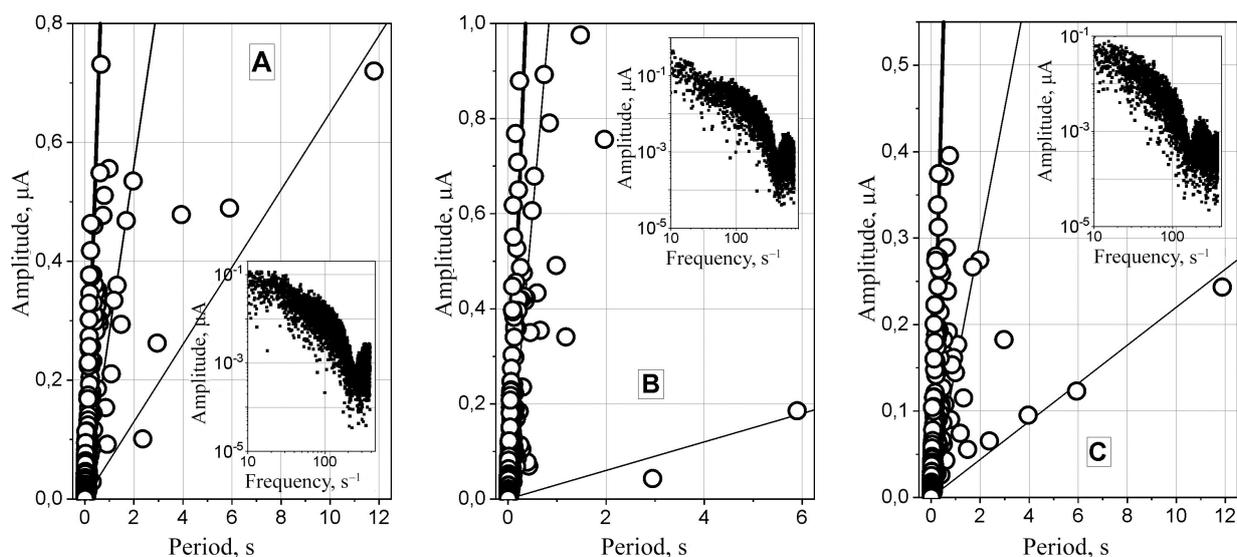


Рис. 12. Результаты быстрого Фурье преобразования сигнатур исследуемых мембран

Fig. 12. Fast Fourier Transform of signatures of the tested membranes

Обратно пропорциональная зависимость амплитуды ионных токов от частоты предполагает прямо пропорциональную ее зависимость от периода спайков. В действительности, как показывает рис. 12, облако точек БФП по каждой мембране распадается на 2-3 и более прямолинейных ветвей, хотя основная доля приходится на главную последовательность (жирные линии на рис. 12, соответствующие прямым на рис. 11).

Асимметрия мембран. На сигнатурах мембран (см. рис. 10) заметно, что нулевая линия сигнала ионного тока всегда смещена вниз относительно оси. Это свидетельствует о возникновении постоянного тока при возбуждении чисто переменным напряжением. Движущей силой такого тока может быть поляризация электродов, создаваемая, например, асимметрией проводимости, которая возникает, в частности, в двухслойных протонных мембранах с нелинейной ВАХ [25, 26].

Асимметрия проводимости, вообще говоря, может проявляться экспериментально в двух аспектах: инверсии сигнала при переворачивании мембраны и различиях между условно положительной и условно отри-

цательной частью каждого сигнала. Пример инверсии сигнала представлен на рис. 13.

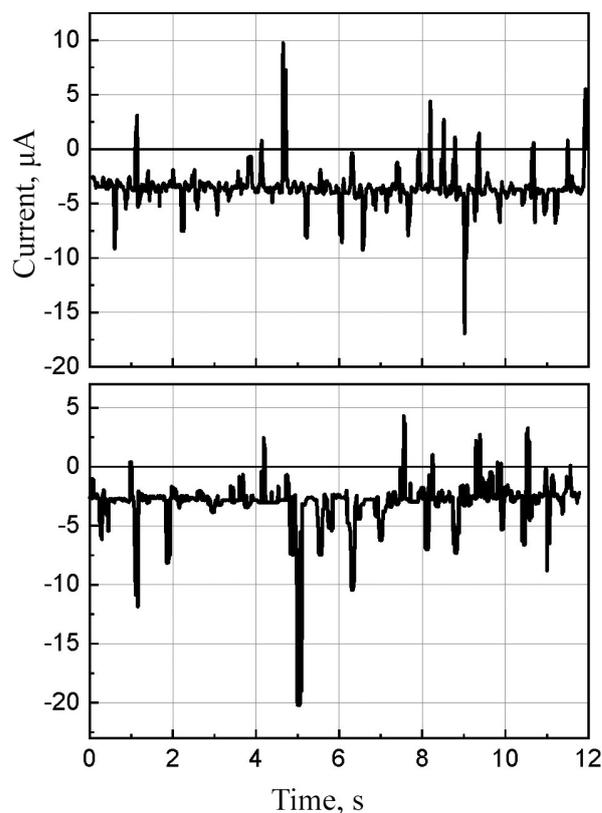


Рис. 13. Пример инверсии сигнала при переворачивании мембраны А

Fig. 13. The example of signal inversion due to membrane A flipping

Видно, что при переворачивании мембраны изначально верхняя часть с большим количеством высоких пиков становится нижней и наоборот. Однако вертикальное смещение (постоянный ток) остается отрицательным и таким же по величине, откуда следует, что смещение обусловлено поляризацией электродов, а не мембраной. Поляризуются же электроды и вся установка в целом, характеризуемая некоторой емкостью, в ходе предыстории измерений, в которой мембрана не вынималась. На рис. 11 показано, что спайки инвертированной мембраны прекрасно укладываются в главную последовательность, построенную в исходном положении.

Величина смещения, т. е. постоянного тока, возникающего в системе при возбуждении чисто переменным током, представлена как функция частоты на рис. 14. Она достигает минимума в районе 40 кГц. На этом же графике даны значения средних условно положительной и условно отрицательной частей переменного тока, полученные интегрированием верхней и нижней частей сигналов сигнатуры на достаточно большом временном интервале и делением на величину этого интервала. Видно, что разность между этими частями практически исчезает при 40 кГц. Частотная зависимость разности средних токов подобна зависимости постоянной компоненты, но в 1.5–2.0 ра-

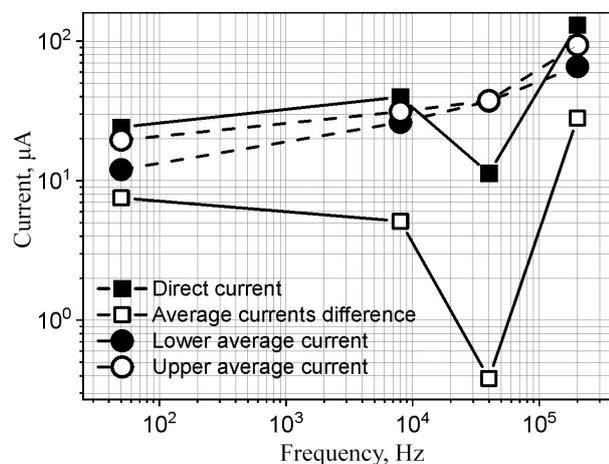


Рис. 14. Асимметрия ионных токов в мембране А
Fig. 14. Asymmetry of ionic currents in membrane A

за меньше, откуда следует, что постоянный ток создается накапливаемым на электродах потенциалом.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плотности ионов. Для оценки из экспериментальных данных числа частиц, участвующих в процессе переноса заряда, можно использовать три подхода:

а) энергетический – путем деления работы электрического тока за период, т. е. площади гистерезиса на графике сила тока – напряжение, приведенной к частоте, на энергию одной частицы в данном электрическом поле;

б) емкостной – путем определения совокупного заряда мембраны по напряжению и емкости низкочастотной компоненты дифференциальной электрохимической импедансной спектроскопии [27], соответствующей максимальной мнимой компоненте импеданса, и деления его на заряд одной частицы;

в) кинетический – путем деления силы тока на заряд частицы и частоту в точке резонанса.

Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3 / Table 3

Расчетная плотность носителей заряда, см⁻³
Estimated charge carrier density, cm⁻³

Мембрана	Подход			
	Энергетический	Емкостной	Кинетический	Электростатика
A	$1.12 \cdot 10^{14}$	$1.49 \cdot 10^{13}$	$2.267 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^{13}$
B	$1.87 \cdot 10^{12}$	$3.17 \cdot 10^{11}$	$4.78 \cdot 10^{10}$	$3.08 \cdot 10^{13}$
C	–	$7.44 \cdot 10^{11}$	$2.15 \cdot 10^{11}$	$2.0 \cdot 10^{13}$

Сравнение оценок, полученных разными способами на основе независимых экспериментальных измерений на разных мембранах, показывает:

1) оценки плотности носителей в каждой мембране, особенно в рамках энергетического и емкостного подхода, достаточно

близки, чтобы их можно было считать совпадающими в пределах одного порядка;

2) эти же оценки обнаруживают согласованное изменение между мембранами; данные обстоятельства делают полученные оценки достаточно достоверными.

Представленные в табл. 3 плотности носителей заряда чрезвычайно низки по сравнению со значениями концентрации ионов водорода, введенных в материал мембран в форме суперкислот. Так, расчетная концентрация активных ионов водорода в типичном электролите, содержащем 10 вес. % ММТ и 10 вес. % ДСЯК (ср. табл. 1), достигает $2.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Столь большое расхождение между числами потенциальных и активных носителей заряда трудно объяснить связью ионов водорода кислотных групп с матрицей ПВС, тем более что измерения были выполнены при напряжениях выше пороговых, соответствующих энергии этой связи. Поэтому можно предположить, что невозможность активации большей части потенциальных носителей связана с электростатическим отталкиванием со стороны уже активированных протонов. Равновесную плотность n_0 одноименных точечных дефектов с короткодействующим взаимодействием в данном электрическом поле можно оценить из уравнения

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e}{r^2}; \\ r &= \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 E}}; \\ n_0 &= \frac{1}{r^3} = \left(\frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 E}{e} \right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $E = V/h$ – напряженность электрического поля поперек мембраны; V – приложенное напряжение; h – толщина мембраны; e – заряд носителя; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость, принятая равной 1 ввиду отсутствия подвижных зарядов между соседними носителями; $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – электрическая постоянная; r – расстояние между носителями. Расчетные значения электростатически равновесной плотно-

сти носителей n_0 , не являющейся параметром материала и зависящей только от приложенного напряжения и толщины, приведены в правом столбце табл. 3. Видно, что они очень хорошо соответствуют экспериментальным оценкам.

Это соответствие подкрепляет предположение об отталкивании активированных носителей как факторе, ограничивающем их число ничтожно малой долей от потенциально возможных, вследствие чего точный состав материала практически теряет значение. Изменения числа носителей, а следовательно, и проводимости оказываются связанными только с изменениями равновесной плотности, рассмотренными ниже.

Протонный насос. Рассмотрим слой ионного проводника толщиной h , возбуждаемый импульсами переменной полярности с частотой ν и амплитудой меньше пороговой $V_0 < V_{\text{п}}$. Изначально в нем нет свободных носителей, все они связаны с матрицей, и для разрыва этой связи нужно затратить ту или иную энергию активации. В первом полупериоде приложенное постоянное электрическое поле, снижая энергию активации, высвобождает некоторое количество протонов с верхних уровней. Их число определяется формулой (1). Эти высвобожденные по всему слою протоны «сдуваются» тем же полем к одной границе, т. е. происходит поляризация. Поскольку скорость движения протонов в электролите невелика, процессы высвобождения и перемещения протонов в сторону отрицательного электрода (катода) протекают параллельно. При этом на анодной стороне слоя, где практически не остается свободных носителей, высвобождение протонов продолжается вплоть до установления некоторого стационарного распределения.

Вопрос о стационарном распределении протонов в слое не имеет принципиального значения для понимания работы протонного насоса. Достаточно актуальная задача о распределении ионов в жидких и твердых электролитах между электродами решена как теоретически [28], так и экспериментально [15], но подавляющее большин-

ство подобных работ посвящено электролитам с двумя сортами подвижных ионов, как жидким [28], так и твердым [15]. В данном случае подвижным является один сорт ионов в неподвижной матрице, и смещение протонного облака относительно ионного остатка следует рассматривать скорее как поляризацию диэлектрика, чем как образование двойного электрического слоя в электролите. С учетом сделанного выше предположения о равновесной плотности носителей наиболее вероятным представляется монотонное возрастание плотности протонов от равновесной на положительной (анодной) стороне до некоторого повышенного значения на катодной стороне слоя.

Во втором полупериоде полярность меняется на противоположную, и протонное облако смещается в обратную сторону, где картина повторяется, но уже при плотности носителей выше равновесной. Рекомбинацией носителей ввиду низкой их плотности (ср. табл. 3) можно пренебречь.

Наращивание равновесной плотности n_0 до пороговой $n_{\text{п}}$, при которой носители прорываются в дальнейшие слои и возникает спайк, происходит за k периодов, в каждом из которых некоторая доля α ($0 < \alpha < 1$) начальной плотности последовательно вливается в протонное облако, причем, учитывая фиксированную скорость ионов v , за время между спайками T_s число таких приращений составит $i = vT_s/h$, так что

$$n_{\text{п}} - n_0 = k i \alpha n_0 = \frac{2vT_k \alpha n_0}{h}. \quad (2)$$

Учитывая (1) и определение $k = T_s/T$, основное уравнение протонного насоса можно переписать в виде

$$(V_{\text{п}}/V_0)^{3/2} - 1 = \frac{2v\alpha}{h} T_s, \quad (3)$$

где левая часть отражает фиксированную степень близости приложенного переменного напряжения к пороговому значению, а правая часть обнаруживает прямую пропорциональность между периодом возникновения спайков T_s и толщиной слоя h . Параметром этой зависимости является скорость

ионов v , представляющая собой свойство материала данного слоя.

Структура мембраны. Предсказываемую уравнением протонного насоса (3) линейную зависимость между периодами появления спайков и толщинами соответствующих слоев можно использовать как щуп структуры мембраны. Однако удобнее это делать с помощью амплитуд спайков A , поскольку между амплитудами и периодами спайков, как было показано на рис. 11, 12, также существует линейная связь.

Уравнение (3) легко приводится к экспериментальной зависимости амплитуды A спайков от периода их повторения T_s , если предположить, что заряд спайка $A\tau$, где τ – типичная длительность всплеска тока, которая обычно составляет 4–6 мкс, с точностью до множителя порядка единицы равен заряду подвижных носителей в слое:

$$A = \frac{en_0 S h}{\tau}, \quad (4)$$

где S – активная площадь мембраны (площадь электродов). Тогда

$$A(T_s) = \frac{en_0 S}{\tau} \frac{2v\alpha}{(V_{\text{п}}/V_0)^{3/2} - 1} T_s. \quad (5)$$

Уравнение (4) можно использовать для приведения сигнатур рис. 8 к размерам (толщинам) слоев, исходя из точно известной толщины каждой мембраны и предположения об одинаковой равновесной плотности носителей n_0 , которая, согласно (1), является константой эксперимента. В первом приближении это можно сделать, пренебрегая тонкими слоями и прослойками, только по главным последовательностям, представленным на рис. 11. Для этого сумму амплитуд достаточно сопоставить с толщиной мембраны H :

$$\begin{aligned} A_i &= \frac{en_0 S h_i}{\tau}; \\ \sum_i A_i &= \frac{en_0 S}{\tau} \sum_i h_i = \frac{en_0 S}{\tau} H; \\ h_i &= H \frac{A_i}{\sum_i A_i}. \end{aligned} \quad (6)$$

Чтобы отобразить точки фурье-спектра на рис. 12, соответствующие индивидуальным фазам, было применено следующее правило: любые группы точек, расстояния внутри которых были меньше расстояния до ближайших точек или групп точек, считались представляющими одну и ту же фазу, т. е. подлежащими объединению в одну точку. Результаты представлены на рис. 15.



Рис. 15. Структура исследованных мембран
Fig. 15. Microstructure of tested membranes

Более полный подход предусматривает включение в суммы уравнений (6) и других, более мелких, компонентов. Для этого на графиках, приведенных на рис. 12, были выделены и включены в расчет по две дополнительные последовательности, показанные тонкими сплошными линиями и представленные в табл. 4 наряду с главными последовательностями как тонкие слои и прослойки.

Как можно видеть в табл. 4, расширенный учет мелких деталей мало сказывается на конечном результате и практически не меняет диаграммы рис. 15; в сущности, они почти укладываются в толщину линий.

Характеристики фаз. Как видно из рис. 12 и табл. 4, в литых протонных мембранах присутствуют как минимум три структур-

Таблица 4 / Table 4

Расширенный расчет структуры мембран
Advanced estimation of the membrane microstructures

Слой №	Главная последовательность		Тонкие слои		Прослойки	
	A_i , мкА	h_i , мкм	A_j , мкА	h_j , мкм	A_j , мкА	h_i , мкм
Мембрана А						
1	10	108.21	0.535	5.79	0.72	7.79
2	2.5	27.05	0.467	5.05	0.262	2.83
3	1	10.82	0.334	3.61	0.101	1.09
4	0.6	6.49	0.116	1.26		
Σ :	14.1	152.57	1.452	15.71	1.083	11.72
Н:	180 = 152 + 16 + 12 мкм					
Мембрана В						
1	7	31.66	0.893	4.04	0.186	0.84
2	6	27.13	0.679	3.07	0.043	0.19
3	3	13.57	0.416	1.88		
4	1.5	6.78	0.184	0.83		
Σ :	17.5	79.14	2.172	9.82	0.229	1.04
Н:	90 = 79 + 10 + 1 мкм					
Мембрана С						
1	6.25	75.21	0.275	3.31	0.243	2.92
2	2	24.07	0.154	1.85	0.123	1.48
3	0.7	8.42	0.067	0.81	0.095	1.14
4					0.065	0.78
Σ :	8.95	107.70	0.496	5.97	0.526	6.33
Н:	120 = 108 + 6 + 6 мкм					

ных фазы, описываемые линейными соотношениями амплитуда–период (5) с разными наклонами и отличающиеся, помимо того, разными диапазонами размеров структурных элементов. Уравнение протонного насоса в форме (5) позволяет оценить скорость ионов v по экспериментальным наклонам ветвей (см. рис. 11, 12), равновесной плотности носителей n_0 и известным параметрам τ и S :

$$v = \frac{\tau}{en_0S} \cdot \frac{(V_{\text{п}}/V_0)^{3/2} - 1}{2\alpha} \cdot \frac{dA(T_s)}{dT_s}. \quad (7)$$

Следует отметить, что вычисление скоростей из интегральных характеристик всегда сопряжено с некоторой, иногда довольно большой, неопределенностью, обусловленной возможной неравномерностью движения. В частности, физический смысл скорости, определяемой формулой (7), сводится к перемещению ионов, входящих в один спайк, за период между спайками именно этого вида. Однако в течение этого времени происходит не столько движение, сколько накопление, т. е. генерация носителей, в то время как уже активные носители простаивают в скоплении у границы слоя. Если принять длительность спайка равной 5 мкс, то скорость собственно движения ионов сквозь типичный слой толщиной

30 мкм составит около $0.003 \text{ см} / 5 \cdot 10^{-6} \text{ с} = 600 \text{ см/с}$. Скорость же накопления одного спайка в этом же слое, считая период между спайками равным 3 с, составит лишь 0.001 см/с .

Конкретные расчетные значения скорости ионов приведены в табл. 5. В высокопроводящих слоях главных последовательностей они практически совпадают со скоростью ионов в воде, которая в направлении поля напряженностью порядка 1 В/см составляет 10^{-3} – 10^{-4} см/с [29]. В тонких слоях и прослойках скорость ионов соответственно на один и два порядка ниже.

В табл. 5 представлена также расчетная проводимость фаз, вычисленная путем суммирования перенесенного всеми компонентами фазы заряда τA_{ij} на самом большом периоде между спайками $T_{\text{max } i}$ с учетом числа спайков каждого сорта на этом периоде ($T_{\text{max } i}/T_j$) и деления полученного заряда на этот период. Полученная эффективная сила тока далее приводилась к плотности тока и удельной проводимости:

$$\sigma_{\text{theori}} \equiv \frac{J}{E} = \frac{H}{V_0S} \sum_j \frac{\tau A_{ij}}{T_{\text{max } i}} \frac{T_{\text{max } i}}{T_j} = \frac{\tau H}{V_0S} N_i \frac{dA_i}{dT_i}, \quad (8)$$

где J – плотность тока, E – напряженность поля, N_i – число компонентов в i -й ветви,

Таблица 5 / Table 5

Расчетные скорость ионов и проводимость в разных фазах
Estimated ion velocity and conductivity in different phases

Мембрана, ветвь	Скорость ионов, см/с	Расчетная проводимость слоев, 10^{-7} См/см	Проводимость мембран, 10^{-7} См/см
А, главная последовательность	0.001461	2.170	0.388
А, тонкие слои	0.000143	0.213	
А, прослойки	0.000033	0.037	
В, главная последовательность	0.001351	2.810	0.429
В, тонкие слои	0.000248	0.517	
В, прослойки	0.000006	0.006	
С, главная последовательность	0.000614	0.830	0.149
С, тонкие слои	0.000040	0.054	
С, прослойки	0.000006	0.011	

j – номер компонента i -й ветви. Видно, что удельные проводимости отдельных фаз следуют, что вполне естественно, той же тенденции, которая наблюдается в случае скоростей ионов.

Интересно также сравнить абсолютные расчетные значения проводимости отдельных слоев и мембран в целом (в предположении последовательного соединения сопротивлений) с экспериментальными значениями проводимости мембран, измеренными методом ЭИС (см. табл. 2). Прежде всего, нужно отметить совпадение интервалов, в которые попадают все значения проводимости (10^{-10} – 10^{-7} См/см). Далее, расчет правильно указывает мембрану В как име-

ющую наилучшую ионную проводимость и дает хорошее численное совпадение для мембран В и С в рамках неопределенности принятых для расчета значений. Существенное расхождение имеет место лишь для мембраны А, причем расчетное значение представляется даже более правильным, поскольку лежит ближе к двум другим мембранам.

Для сравнения существующих в мембранах фаз, как в пределах одной мембраны, так и между мембранами, целесообразно вычислить по данным об удельной проводимости (см. табл. 5) и толщине (см. табл. 4) омическое сопротивление для каждого элемента структуры. Результаты представлены графически на рис. 16.

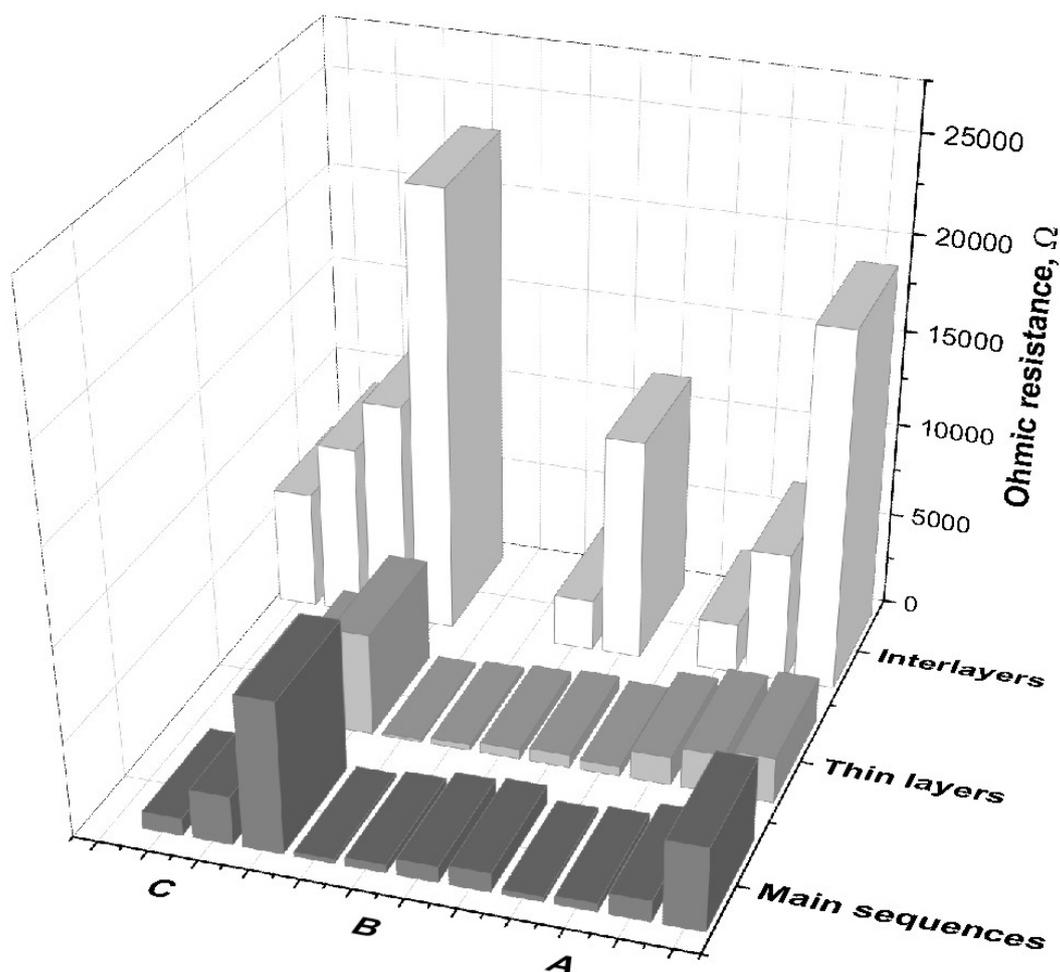


Рис. 16. Омические сопротивления элементов исследованных мембран А, В и С

Fig. 16. Ohmic resistances of structure elements in tested membranes А, В, and С

Неожиданным следствием этих результатов является величина сопротивлений прослоек, много большая, чем сопротивления основных проводящих слоев мембран. Важность данного обстоятельства состоит в том, что в большинстве структурно-электрохимических исследований связь между структурными данными (например, рентгеновскими, спектральными, микроскопическими и химическими, включая состав) и электрофизическими характеристиками (например, параметрами ЭИС, ВАХ, ЧХ) оказывается не всегда обоснованной, поскольку первые определяются самыми толстыми проводящими слоями, а последние, наоборот, тонкими прослойками с чрезвычайно низкой проводимостью.

Таким образом, эксплуатационные свойства литых мембран как протонных проводников определяются не столько числом и параметрами составляющих основной ее объем фаз, сколько одной, самой толстой, прослойкой толщиной 3–8 мкм.

Технологические соображения. Хотя осциллографические сигнатуры сами по себе не позволяют установить порядок пространственного расположения фаз, из общих соображений можно предположить, что нижний (при литье), самый толстый, слой соответствует осадку монтмориллонита, а верхняя, самая толстая, прослойка – чистому поливиниллому спирту. Средние слои, по-видимому, обусловлены сегрегацией тонких фракций ММТ, а также тяжелых поливинилсукцинидов. Логично также предположить, что прослойки и тонкие слои лежат между основными слоями, а также с наружных сторон мембраны.

Седиментация твердых частиц в процессе полимеризации мембран на основе ПВХ достаточно широко известна [3, 4, 8, 30]. Именно она, как отмечалось выше, служит причиной спонтанной асимметрии литых мембран. Однако результаты настоящей работы показывают, что ионная проводимость таких проводников определяется не столько основными слоями, сколько тонкими прослойками. Исследования та-

ких прослоек более редки, но, например, в работе [31] методами реологии при сдвиге и нейтронной рефлектометрии экспериментально показано, что как на свободной (верхней), так и на контактирующей с подложкой (нижней) поверхностях литой мембраны образуются тонкие (5 мкм) прослойки, обедненные связующим агентом. Учитывая, что в настоящей работе протонная проводимость обеспечивалась дисульфоянтарной кислотой, которая одновременно выполняла функцию связующего агента, эти данные прекрасно сочетаются с рис. 16 и указывают на поверхностный слой несшитой матрицы ПВХ как основную причину низкой ионной проводимости исследованных мембран.

ВЫВОДЫ

1. Дегидратированные полимерные протонные электролиты, в отличие от гидратированных, характеризуются пороговым напряжением величиной до 0.8 В, ниже которого проводимость на порядок ниже, чем выше него. Однако это пороговое напряжение не является, как это было бы логично предположить, свойством материала и не отражает энергию связи ионов водорода с матрицей, поскольку оно обнаруживает сильную зависимость от частоты с минимумом в районе 3 кГц.

2. Частотные характеристики дегидратированных полимерных протонных электролитов, в отличие от гидратированных, обнаруживают резонанс в районе тех же 3 кГц, проявляющийся в минимуме импеданса и возникающий вследствие падения порогового напряжения ниже уровня возбуждающего рабочего напряжения.

3. Циклическая вольтамперометрия дегидратированных полимерных протонных электролитов обнаруживает положительный гистерезис с уменьшением порогового напряжения.

4. При значениях возбуждающего напряжения ниже порогового плотность носителей заряда, определенная разными спосо-

бами из гистерезиса, резонанса и частотных характеристик мембран, меняется в пределах 10^{10} – 10^{13} см⁻³ в зависимости от мембраны и способа измерения, что близко к теоретической плотности кулоновского отталкивания свободных протонов, но намного ниже концентрации ионов водорода, введенных в электролит в виде суперкислот, которая составляет порядка 10^{21} см⁻³. Следовательно, химическое протонирование матрицы полимера усиливает проводимость лишь за счет уменьшения длины свободного пробега между точками закрепления и, соответственно, увеличения скорости ионов.

5. Цифровые осциллограммы мембран при значениях возбуждающего напряжения ниже порогового и низких частотах индивидуальны и могут служить сигнатурами структуры. Они представляют собой последовательности одиночных спайков разной амплитуды и частоты, причем главная последовательность из самых высоких спайков может быть использована для построения упрощенной картины основных ионопроводящих слоев и сопоставления ее с используемыми технологическими приемами с целью их оптимизации.

6. Фурье-представление указанных осциллограмм имеет вид типичного $1/f$ -шума с частотой слияния мерцаний 100–200 Гц и позволяет установить дополнительные последовательности спайков, отвечающие тонким слоям и прослойкам.

7. Разработана модель протонного насоса, основанная на предположении о высвобождении дополнительных протонов с нижних уровней в каждом полупериоде вынуждающего напряжения ниже порогового и предсказывающая линейную зависимость амплитуды спайков от периода с относительной величиной напряжения и скоростью ионов как параметрами. Модель позволила выделить фазы материала, к которым принадлежат слои и прослойки, и найти скорость ионов в каждой фазе. В исследованных мембранах скорость ионов менялась в широких пределах от $6 \cdot 10^{-6}$ до 0.0014 см/с, что близко к скорости ионов в воде.

8. Оценка вклада слоев и прослоек в общее омическое сопротивление мембраны показала, что во всех случаях определяющей является одна из прослоек толщиной 1–8 мкм, сопоставимая с известными из литературы тонкими (5 мкм) поверхностными слоями, обедненными связующим агентом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wong C. Y., Wong W. Y., Loh K. S., Daud W. R. W., Lim K. L., Khalid M., Walvekar R. Development of poly (vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application: A Review // *Polymer Reviews*. 2020. Vol. 60, iss. 1. P. 171–202. <https://www.doi.org/10.1080/15583724.2019.1641514>
2. Altaf F., Gill R., Batool R., Drexler M., Alamgir F., Abbas G., Jacob K. Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application // *European Polymer Journal*. 2019. Vol. 110, iss. 1. P. 155–167. <https://www.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.027>
3. Kononova S. V., Gubanova G. N., Korytkova E. N., Sapegin D. A., Setnickova K., Petrychkovych R., Uchytal P. Polymer Nanocomposite Membranes // *Appl. Sci*. 2018. Vol. 8. Article number 1181. 42 p. <https://doi.org/10.3390/app8071181>
4. Selim A., Toth A. J., Fozer D., Süvegh K., Mizsey P. Facile preparation of a laponite/PVA mixed matrix membrane for efficient and sustainable pervaporative dehydration of C1–C3 alcohols // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. P. 32373–32385. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04380>
5. Abu-Saied M. A., Soliman E. A., Abualnaj K. M., El Desouky E. Highly conductive polyelectrolyte membranes poly(vinyl alcohol)/poly (2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid) (PVA/PAMPS) for fuel cell application // *Polymers*. 2021. Vol. 13. Article number 2638. 14 p. <https://doi.org/10.3390/polym13162638>
6. Kellner M., Radovanovic P., Matovic J., Liska R. Novel cross-linkers for asymmetric poly-AMPS-based proton exchange membranes for fuel cells // *Designed Monomers and Polymers*. 2014. Vol. 17, iss. 4. P. 372–379. <https://doi.org/10.1080/15685551.2013.840513>

7. Thai P. T. N., Pham X. M., Nguyen T. B., Le T. M., Tran C. B. V., Phong M. T., Tran L.-H. Preparation and characterization of PVA thin-film composite membrane for pervaporation dehydration of ethanol solution // IOP Conf. Series : Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 947. Article number 012010. 10 p. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/947/1/012010>
8. Zhao D., Li M., Jia M., Zhou S., Zhao Y., Peng W., Xing W. Asymmetric poly (vinyl alcohol)/Schiff base network framework hybrid pervaporation membranes for ethanol dehydration // European Polymer J. 2022. Vol. 162. Article number 110924. 11 p. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110924>
9. Sapalidis A. A. Porous polyvinyl alcohol membranes: Preparation methods and applications // Symmetry. 2020. Vol. 12. Article number 960. 22 p. <https://doi.org/10.3390/sym12060960>
10. Lifson S., Gavish B., Reich S. Flicker noise of ion-selective membranes and turbulent convection in the depleted layer // Biophys. Struct. Mechanism. 1978. Vol. 4, iss. 1. P. 53–65. <https://doi.org/10.1007/BF00538840>
11. Wnek G. E., Costa A. C. S., Kozawa S. K. Biomimicking, electrical excitability phenomena associated with synthetic macromolecular systems: A brief review with connections to the cytoskeleton and membraneless organelles // Frontiers in Molecular Neuroscience. 2022. Vol. 15. Article number 830892. 8 p. <https://doi.org/10.3389/fnmol.2022.830892>
12. Wright W. M. D., Hutchins D. A., Schindel D. W. Ultrasonic evaluation of polymers and composites using air-coupled capacitance transducers // Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation. 1995. Vol. 14. P. 1399–1406. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1987-4_179
13. Прохоров И. Ю. Протонные мембраны и суперкислоты // Физика и техника высоких давлений. 2019. Т. 29, № 2. С. 98–109.
14. Прохоров И. Ю. Механизмы протонной проводимости в высокоизбирательных мембранах с гранулированным донором // Электрохимическая энергетика. 2017. Т. 17, № 3. С. 159–169. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-159-169>
15. Liu Y., Lu C., Twigg S., Lin J.-H., Hatipoglu G., Liu S., Winograd N., Zhang Q. M. Ion distribution in ionic electroactive polymer actuators // Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2011 / eds. Yoseph Bar-Cohen, Federico Carpi. Proc. of SPIE. 2011. Vol. 7976. Article number 79762O. 8 p. <https://doi.org/10.1117/12.880528>
16. Cayre O. J., Chang S. T., Velez O. D. Polyelectrolyte diode: Nonlinear current response of a junction between aqueous ionic gels // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129, iss. 35. P. 10801–10806. <https://doi.org/10.1021/ja072449z>
17. Vyas R. N., Wang B. Electrochemical analysis of conducting polymer thin films // Int. J. Mol. Sci. 2010. Vol. 11, iss. 4. P. 1956–1972. <https://doi.org/10.3390/ijms11041956>
18. Bell C. G., Anastassiou C. A., O'Hare D., Parker K. H., Siggers J. H. Theory of large-amplitude sinusoidal voltammetry for reversible redox reactions // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56, iss. 24. P. 8492–8508. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.050>
19. Hodgkin A. L., Huxley A.F. A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve // J. Physiol. 1952. Vol. 117, iss. 4. P. 500–544. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.1952.sp004764>
20. Zhu L. Q., Wan C. J., Guo L. Q., Shi Y., Wan Q. Artificial synapse network on inorganic proton conductor for neuromorphic systems // Nature Communications. 2014. Vol. 5. Article number 3158. 7 p. <https://doi.org/10.1038/ncomms4158>
21. Иванченко М. В. Генерация берстов в ансамблях спайковых нейронов с нелокальными связями // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2007. Т. 15, № 3. С. 3–14. <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2007-15-3-3-14>
22. Ghosh S. K., Sinha T. K., Mahanty B., Jana S., Mandal D. Porous polymer composite membrane based nanogenerator: A realization of selfpowered wireless green energy source for smart electronics applications // J. Appl. Phys. 2016. Vol. 120, iss. 17. Article number 174501. 12 p. <https://doi.org/10.1063/1.4966652>
23. Neumcke B. 1/f noise in membranes // Biophys. Struct. Mechanism. 1978. Vol. 4, iss. 3. P. 179–199. <https://doi.org/10.1007/bf02426084>
24. Мацаев А.С. Фликкер-шум. Особенности, разнообразие и управление // Журнал радиоэлектроники [Электронный журнал]. 2020. № 10. 17 с. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.10.7>
25. Кононенко Н. А., Долгополов С. В., Березина Н. П., Лоза Н. В., Лакеев С. Г. Асимметрия вольтамперной характеристики перфторированных мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных полианилином // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 8. С. 940–944.
26. Кравец Л. И., Дмитриев С. Н., Алтынов В. А., Сатулу В., Миту Б., Динеску Г. Получение двухслойных композитных наномембран с асимметрией проводимости // Электрохимия. 2011. Т. 47, № 4. С. 499–510.
27. Прохоров И. Ю. Дифференциальная электрохимическая импедансная спектроскопия полимерных протонных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 21–31. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>
28. Anousheh N., Solis F. J., Jadhao V. Ionic structure and decay length in highly concentrated confined electrolytes // AIP Advances. 2020. Vol. 10, iss. 10. Article number 125312. 16 p. <https://doi.org/10.1063/5.0028003>
29. Electrolyte Solutions / ed. by R. A. Robinson and R. H. Stokes. 2nd ed. London : Butterworths Scientific Publications, 1959. 646 p.

30. Sheng F., Afsar N. U., Zhu Y., Ge L., Xu T. PVA-based mixed matrix membranes comprising ZSM-5 for cations separation // *Membranes*. 2020. Vol. 10, iss. 6. Article number 114. 15 p. <https://doi.org/10.3390/membranes10060114>

31. Sudre G., Hourdet D., Cousin F., Creton C., Tran Y. Structure of surfaces and interfaces of poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels // *Langmuir*. 2012. Vol. 28, iss. 33. P. 12282–12287. <https://doi.org/10.1021/la301417x>

REFERENCES

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

2. Altaf F., Gill R., Batool R., Drexler M., Alamgir F., Abbas G., Jacob K. Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application. *European Polymer J.*, 2019, vol. 110, iss. 1, pp. 155–167. <https://www.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.027>

3. Kononova S. V., Gubanova G. N., Korytkova E. N., Sapegin D. A., Setnickova K., Petrychkovych R., Uchytíl P. Polymer Nanocomposite Membranes. *Appl. Sci.*, 2018, vol. 8, article no. 1181. 42 p. <https://doi.org/10.3390/app8071181>

4. Selim A., Toth A. J., Fozer D. Süvegh K., Mizsey P. Facile preparation of a laponite/PVA mixed matrix membrane for efficient and sustainable pervaporative dehydration of C1–C3 alcohols. *ACS Omega*, 2020, vol. 5, pp. 32373–32385. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04380>

5. Abu-Saied M. A., Soliman E. A., Abualnaj K. M., El Desouky E. Highly conductive polyelectrolyte membranes poly(vinyl alcohol)/poly(2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid) (PVA/PAMPS) for fuel cell application. *Polymers*, 2021, vol. 13, article no. 2638. 14 p. <https://doi.org/10.3390/polym13162638>

6. Kellner M., Radovanovic P., Matovic J., Liska R. Novel cross-linkers for asymmetric poly-AMPS-based proton exchange membranes for fuel cells. *Designed Monomers and Polymers*, 2014, vol. 17, iss. 4, pp. 372–379. <https://doi.org/10.1080/15685551.2013.840513>

7. Thai P. T. N., Pham X. M., Nguyen T. B., Le T. M., Tran C. B. V., Phong M. T., Tran L.-H. Preparation and characterization of PVA thin-film composite membrane for pervaporation dehydration of ethanol solution. *IOP Conf. Series : Earth and Environmental Science*, 2021, vol. 947, article no. 012010. 10 p. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/947/1/012010>

8. Zhao D., Li M., Jia M., Zhou S., Zhao Y., Peng W., Xing W. Asymmetric poly (vinyl alcohol)/Schiff base network framework hybrid pervaporation membranes for ethanol dehydration.

European Polymer J., 2022, vol. 162, article no. 110924. 11 p. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110924>

9. Sapalidis A. A. Porous polyvinyl alcohol membranes: Preparation methods and applications. *Symmetry*, 2020, vol. 12, article no. 960. 22 p. <https://doi.org/10.3390/sym12060960>

10. Lifson S., Gavish B., Reich S. Flicker noise of ion-selective membranes and turbulent convection in the depleted layer. *Biophys. Struct. Mechanism*, 1978, vol. 4, iss. 1, pp. 53–65. <https://doi.org/10.1007/BF00538840>

11. Wnek G. E., Costa A. C. S., Kozawa S. K. Biomimicking, electrical excitability phenomena associated with synthetic macromolecular systems: A brief review with connections to the cytoskeleton and membraneless organelles. *Frontiers in Molecular Neuroscience*, 2022, vol. 15, article no. 830892. 8 p. <https://doi.org/10.3389/fnmol.2022.830892>

12. Wright W. M. D., Hutchins D. A., Schindel D. W. Ultrasonic evaluation of polymers and composites using air-coupled capacitance transducers. *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, 1995, vol. 14, pp. 1399–1406. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1987-4_179

13. Prokhorov I. Yu. Protonic membranes and superacids. *Fizika i tekhnika vysokikh davleniy* [High Pressure Physics and Technology], 2019, vol. 29, iss. 2, pp. 98–109 (in Russian).

14. Prokhorov I. Yu. Mechanisms of proton conduction in highly selective membranes with granulated protonic donor. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 159–169 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-159-169>

15. Liu Y., Lu C., Twigg S., Lin J.-H., Hatipoglu G., Liu S., Winograd N., Zhang Q. M. Ion distribution in ionic electroactive polymer actuators. *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2011*. Yoseph Bar-Cohen, Federico Carpi, eds. Proc. of SPIE, 2011, vol. 7976, article no. 79762O. 8 p. <https://dx.doi.org/10.1117/12.880528>

16. Cayre O. J., Chang S. T., Velev O. D. Polyelectrolyte diode: Nonlinear current response of a junction between aqueous ionic gels. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, vol. 129, iss. 35, pp. 10801–10806. <https://doi.org/10.1021/ja072449z>

17. Vyas R. N., Wang B. Electrochemical analysis of conducting polymer thin films. *Int. J. Mol. Sci.*, 2010, vol. 11, iss. 4, pp. 1956–1972. <https://doi.org/10.3390/ijms11041956>

18. Bell C. G., Anastassiou C. A., O'Hare D., Parker K. H., Siggers J. H. Theory of large-amplitude

- sinusoidal voltammetry for reversible redox reactions. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, iss. 24, pp. 8492–8508. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.050>
19. Hodgkin A. L., Huxley A. F. A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve. *J. Physiol.*, 1952, vol. 117, iss. 4, pp. 500–544. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.1952.sp004764>
20. Zhu L. Q., Wan C. J., Guo L. Q., Shi Y., Wan Q. Artificial synapse network on inorganic proton conductor for neuromorphic systems. *Nature Communications*, 2014, vol. 5, article no. 3158. 7 p. <https://doi.org/10.1038/ncomms4158>
21. Ivanchenko M. V. Generation of bursts in ensembles of spiking neurons with nonlocal coupling. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2007, vol. 15, no. 3, pp. 3–14 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2007-15-3-3-14>
22. Ghosh S. K., Sinha T. K., Mahanty B., Jana S., Mandal D. Porous polymer composite membrane based nanogenerator: A realization of selfpowered wireless green energy source for smart electronics applications. *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 120, iss. 17, article no. 174501. 12 p. <https://doi.org/10.1063/1.4966652>
23. Neumcke B. 1/f noise in membranes. *Biophys. Struct. Mechanism*, 1978, vol. 4, iss. 3, pp. 179–199. <https://doi.org/10.1007/bf02426084>
24. Matsaev A. S. Flicker-noise. Features, diversity and management. *Zhurnal Radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics], 2020, iss. 10. 17 p. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.10.7>
25. Kononenko N. A., Dolgoplov S. V., Berezina N. P., Loza N. V., Lakeev S. G. Asymmetry of voltammetric characteristics of perfluorinated MF-4SK membranes with polyaniline modified surface. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012, vol. 48, iss. 8, pp. 857–861. <https://dx.doi.org/10.1134/S1023193512080095>
26. Kravets L. I., Dmitriev S. N., Altynov V. A., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Synthesis of bilayer composite nanomembranes with conductivity asymmetry. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, vol. 47, iss. 4, pp. 470–481. <https://doi.org/10.1134/S1023193511040094>
27. Prokhorov I. Yu. Differential electrochemical impedance spectroscopy of the polymer proton electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 21–31 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>
28. Anousheh N., Solis F. J., Jadhao V. Ionic structure and decay length in highly concentrated confined electrolytes. *AIP Advances*, 2020, vol. 10, iss. 10, article no. 125312. 16 p. <https://doi.org/10.1063/5.0028003>
29. Robinson R. A., Stokes R. H., eds. *Electrolyte Solutions*. 2nd edition. London, Butterworths Scientific Publications, 1959. 646 p.
30. Sheng F., Afsar N. U., Zhu Y., Ge L., Xu T. PVA-based mixed matrix membranes comprising ZSM-5 for cations separation. *Membranes*, 2020, vol. 10, iss. 6, article no. 114. 15 p. <https://doi.org/10.3390/membranes10060114>
31. Sudre G., Hourdet D., Cousin F., Creton C., Tran Y. Structure of surfaces and interfaces of poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels. *Langmuir*, 2012, vol. 28, iss. 33, pp. 12282–12287. <https://doi.org/10.1021/la301417x>

Поступила в редакцию 21.11.2022; одобрена после рецензирования 05.12.2022; принята к публикации 15.03.2023
The article was submitted 21.11.2022; approved after reviewing 05.12.2022; accepted for publication 15.03.2023

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 26–32

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 26–32

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-26-32>, EDN: VGWMTR

Научная статья

УДК 546.56

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ КАЛИЯ. II

А. Д. Макарова, В. Г. Гоффман[✉], А. В. Гороховский, Е. В. Третьяченко, М. А. Викулова,
Н. О. Морозова, А. М. Байняшев, В. М. Кузьмина, Я. А. Гоннова

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

Макарова Анна Дмитриевна, аспирант, gnmak@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

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

Гороховский Александр Владиленич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия и химическая технология материалов», algo54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>

Третьяченко Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», 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, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

Морозова Наталья Олеговна, аспирант, dlg2@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1470-0011>

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

Кузьмина Вера Максатовна, студент, verahhhhh@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3022-3785>

Гоннова Яна Алексеевна, студент, gonnova2020@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7484-743X>

Аннотация. Методом импедансной спектроскопии исследованы электрохимические и электрофизические свойства базовых и протонированных титанатов калия в контакте с графитовыми электродами. Приводятся характеристики титанатов калия в зависимости от методов модификации и способов их обработки. Определены энергии активации для некоторых составов.

Ключевые слова: титанат калия, протонирование, проводимость, тангенс потерь, импеданс

Для цитирования: Макарова А. Д., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Морозова Н. О., Байняшев А. М., Кузьмина В. М., Гоннова Я. А. Импедансная спектроскопия модифицированных титанатов калия. II // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 26–32. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-26-32>, EDN: VGWMTR

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

Article

Impedance spectroscopy of modified potassium titanates. II

A. D. Makarova, V. G. Goffman[✉], A. V. Gorokhovskiy, E. V. Tretyachenko, M. A. Vikulova,
N. O. Morozova, A. M. Bainyashov, V. M. Kuzmina, I. A. Gonnova

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

Anna D. Makarova, gnmak@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

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

Alexander V. Gorokhovskiy, algo54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>

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

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

Natalia O. Morozova, dlg2@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1470-0011>

Alexey M. Bainyashv, ambal281191@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

Vera M. Kuzmina, verahhhhh@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3022-3785>

Iana A. Gonnova, gonnova2020@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7484-743X>

Abstract. The electrochemical and electrophysical properties of basic and protonated potassium titanates in contact with the graphite electrodes were studied using the method of impedance spectroscopy. The characteristics of potassium titanates are given depending on the methods of modification and on the methods of their processing. The activation energies for some compositions were determined.

Keywords: potassium titanate, protonation, conductivity, loss tangent, impedance

For citation: Makarova A. D., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Morozova N. O., Bainyashv A. M., Kuzmina V. M., Gonnova I. A. Impedance spectroscopy of modified potassium titanates. II. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 26–32 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-26-32>, EDN: VGWMTR

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

Окончание (начало см.: 2022. Т. 22, № 2. С. 61–69).

ВВЕДЕНИЕ

Полититанаты калия могут являться прекурсорами для конструирования широкого спектра функциональных материалов [1], в том числе и протон-проводящих твёрдых электролитов, способных сохранять свои характеристики в широком интервале температур. Свойства полититанатов калия (ПТК) [2, 3] сильно зависят как от модифицирующих материалов, так и от способов их температурной обработки. ПТК, модифицированные и обработанные разными методами, могут обладать свойствами полупроводников, ионных проводников, релаксаторов [4].

В настоящей работе проведены исследования образцов ПТК разного состава методом импедансной спектроскопии. В экспериментальных полититанатах менялся как состав прекурсоров ($\text{TiO}_2 : \text{KOH} : \text{KNO}_3$), так и степень их протонирования. Также изменялись методика просушивания и методы компактирования образцов из подготовленных порошков ПТК.

Целью настоящего исследования являлось продолжение изучения базовых и протонированных полититанатов калия, поиск условий, при которых возможно получение композитов с максимально высокой ион-

ной проводимостью в зависимости от методов синтеза ПТК и его начального состава, определения температурных зависимостей проводимости и комплексной проводимости с необратимыми графитовыми электродами методом импедансной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования явились образцы порошков ПТК, синтезированные по методике, описанной в [5], в которых массовое отношение $\text{TiO}_2 : \text{KOH} : \text{KNO}_3$ изменялось следующим образом: 30 : 30 : 40, 30 : 50 : 20, 20 : 20 : 60, 10 : 3 : 87 и 30 : 70 : 0, при этом pH колебалось около значения 10–11. Также в качестве объектов исследования использовались образцы ПТК, полученные по несколько измененной технологии [6–8].

Протонирование ПТК проводили путём добавления к водной суспензии, содержащей базовый ПТК, определённых количеств 10%-ного раствора H_2SO_4 до получения стабильных значений pH [5].

Фазовый состав полученных композиционных материалов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (ThermoFisherScientific, Швейцария) в диапазоне углов 2θ от 5 до 60 градусов на $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении ($\lambda = 0.15406$ нм). С помощью обработки данных методом Ритвельда уточнены параметры кристаллических

фаз модифицированного ПТК, которые оказались близки к литературным значениям.

Исследования электрохимических свойств композиционных материалов, состоящих из базового и протонированного ПТК, были проведены методом импедансной спектроскопии (прецизионный импедансметр Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Germany) при шаговом изменении частоты в диапазоне частот переменного поля от 0.01 Гц до 1 МГц при комнатной температуре с измерительной амплитудой 50 мВ. Также были проведены исследования проводимости при изменении температуры от -26 до 60°C . Измерения импеданса образцов ПТК осуществляли по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными в виде графитовой или серебряной пасты. По измеренным значениям Z' и Z'' строили годографы импеданса в координатах Коула–Коула и вычисляли значения проводимости, тангенса диэлектрических потерь, частотной зависимости проводимости [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Максимальное значение проводимости среди образцов, полученных по методике [5], равное 10^{-3} См/см, было получено для состава с соотношением прекурсоров 30 : 50 : 20 (рис. 2, а). При длительном хранении (порядка 1 года) и периодическом циклировании в образцах произошли небольшие необратимые изменения (рис. 2, б). Проводимость состава 30 : 50 : 20 незначительно снизилась до $8 \cdot 10^{-4}$ См/см, а проводимость композита состава 30 : 70 : 0 увеличилась. Длительное хранение, как показали рентгенофазовые исследования, приводило к частичной кристаллизации в протонированных полититанатах калия. По-видимому, ионный перенос по границам мелких кристаллических образований более предпочтителен, чем в квазиаморфной фазе, которая присуща свежеприготовленному ПТК. Одним из направлений увеличения проводимости в исследованном ряду может быть поиск оптимального состава около точки 30 : 50 : 20 на тройной диаграмме, в которой

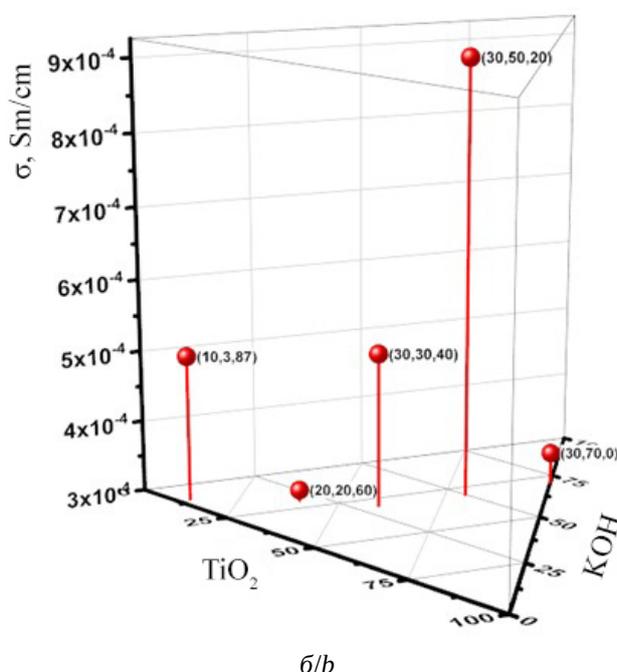
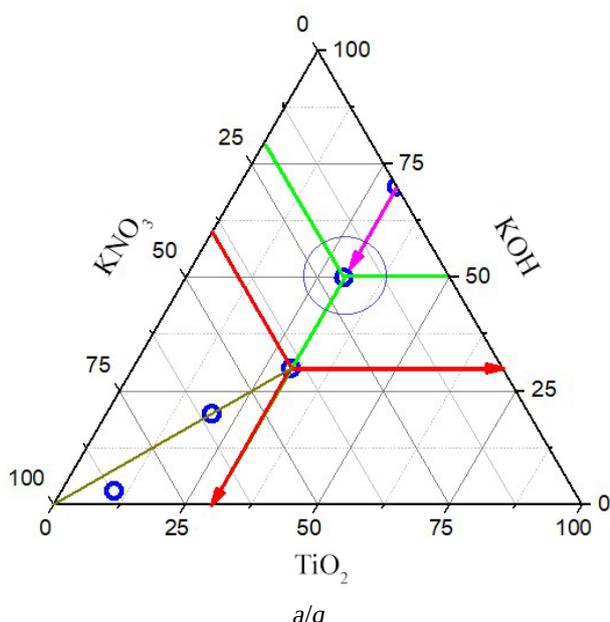


Рис. 1. Тройная диаграмма состава прекурсоров при синтезе ПТК (а) и график зависимости ионной проводимости от начального состава (б)

Fig. 1. The triple diagram of the composition of precursors in the synthesis of PTC (a) and the graph of the dependence of ionic conductivity on the initial composition (b)

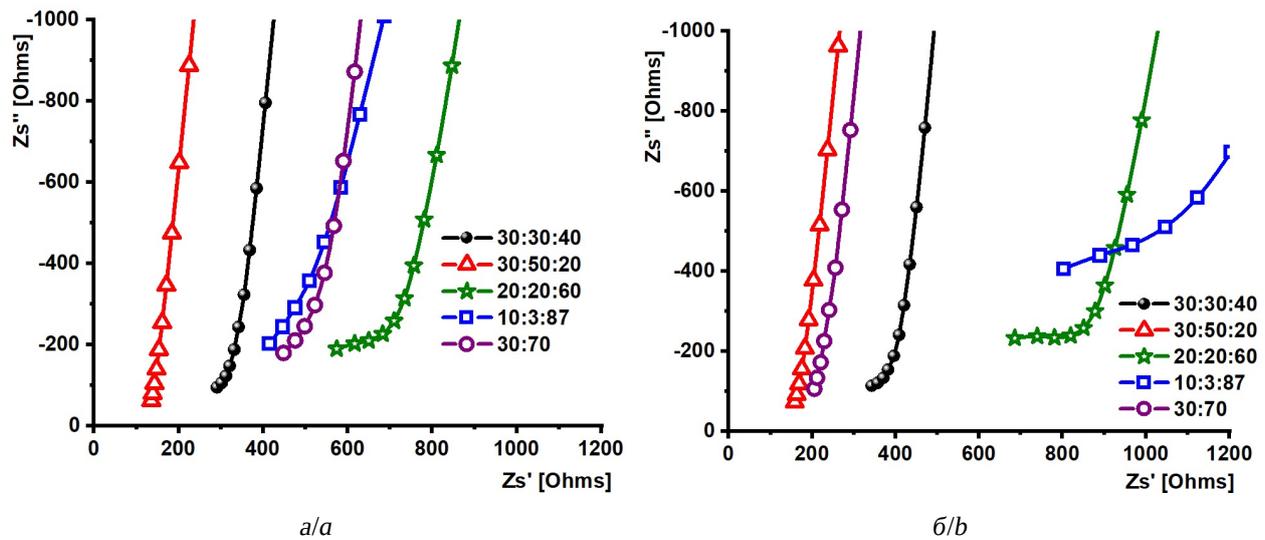


Рис. 2. Годографы импеданса исследованных композитных ПТК в области высоких частот: свежеприготовленный ПТК (а), ПТК, хранившийся в течение 1 года (б)

Fig. 2. The hodographs of the impedance of the studied composite PTCs in the high-frequency region; the freshly prepared PTC (a) and the PTC stored for 1 year (b)

ионная проводимость на настоящий момент достигала максимума. Направления поиска на графике (см. рис. 1, а) обозначены окружностью.

Годографы импеданса в высокочастотной области для системы $\text{TiO}_2 : \text{KOH} : \text{KNO}_3$ представляли собой прямые линии, и определение R_0 сводилось к экстраполяции прямой зависимости на ось Z' . Однако некоторые годографы выглядели как прямые линии лишь с выходом на высокочастотную дугу. Определение значения активного сопротивления R_0 композита в этих случаях было затруднительным. Построение дуг годографов показано на рис. 2. Удельные значения проводимости рассчитывали по соотношению

$$\sigma = 1/R_0 \cdot (l/S),$$

где R_0 – сопротивление объёма таблетки, l – толщина таблетки, S – площадь таблетки. Для уточнения значений проводимости были вычислены и построены частотные значения проводимости (рис. 3). Вычисленные значения проводимости на частоте 1 МГц хорошо согласуются с расчётными значениями проводимости, полученными из экстраполяции годографов импеданса на бесконечно высокие частоты.

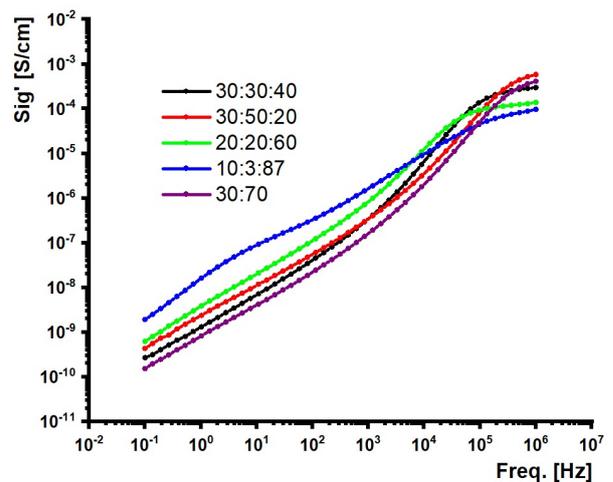


Рис. 3. Частотная зависимость проводимости свежеприготовленного ПТК (цвет онлайн)

Fig. 3. The frequency dependence of the conductivity of the freshly prepared PTC (color online)

Электронная проводимость полученных материалов, определяемая как проводимость на сверхнизкой частоте 0.01 Гц, не превышала 10^{-10} – 10^{-11} См/см (см. рис. 3). Низкие значения электронной проводимости предполагают сохранность накопленной энергии в накопителях, создаваемых на основе исследованных композитов.

Композит состава 30 : 50 : 20 был подвергнут процедуре протонирования, кислотность базового ПТК (рН = 11.59) была снижена до значения 7.89. Импедансные исследования позволили получить годографы для исследуемых композитов (рис. 4). Как следует из анализа годографов, проводимость протонированного композита незначительно увеличилась до $5.7 \cdot 10^{-3}$ См/см относительно базового ПТК с рН = 11.59, у которого проводимость составляла $2.8 \cdot 10^{-3}$ См/см. Ранее в нашей работе [5] было показано, что для состава 30 : 30 : 40 ионная проводимость уменьшается при проведении процесса протонирования. В случае состава 30 : 50 : 20 проводимость увеличивается. И экстраполяция дуги на бесконечно высокую частоту или экстраполяция прямой линией с более низких частот не изменяет основной тенденции для соотношения 30 : 50 : 20 повышения ионной проводимости при снижении значений рН. По-видимому, соотношение исходных компонентов TiO_2 : KOH : KNO_3 играет значительную роль в механизме протонной проводимости в модифицированных (протонированных) ПТК.

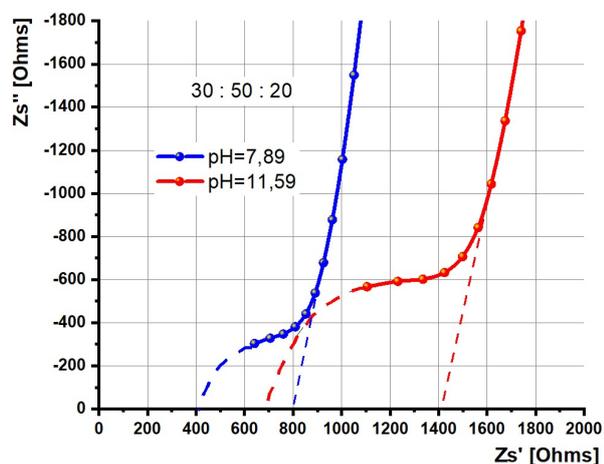


Рис. 4. Годографы протонированного (рН = 7.89) и базового (рН = 11.59) импеданса (цвет онлайн)

Fig. 4. The hodographs of the protonated (рН = 7.89) and the basic (рН = 11.59) impedance (color online)

Синтез по другой методике [6–8] заключался в обработке порошкообразного TiO_2 (анатаз, чистоты 99% со средним размером частиц около 3 мкм) в тиглях из Al_2O_3

в расплавленных смесях KOH и KNO_3 . Смеси состояли из: 30 мас.% TiO_2 , 30 мас.% KOH , 40 мас.% KNO_3 . Синтез проводили в электрической муфельной печи при 500°C в течение 2 часов. Рентгенофазовый анализ данных композитов показал, что получен ПТК со следами непрореагировавшего анатаза TiO_2 . Синтезированный продукт помещали в дистиллированную воду, промывали до полного растворения водорастворимых продуктов синтеза и остатков исходных реагентов. После оседания (седиментации) частиц титаната калия продукт отделяли от раствора декантацией и заливали водным раствором различных анионных, неионогенных или катионных ПАВ в весовом соотношении 1 : 10. Затем отделяли водный раствор от осадка декантацией и просушивали полученный продукт в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 2 часов.

Полученный вышеописанным способом продукт исследовали методом импедансной спектроскопии в интервале температур от -26 до $+60^\circ\text{C}$. Вычисленные значения ионной проводимости хорошо согласуются с аррениусовской зависимостью проводимости от обратной температуры (рис. 5). На графиках обнаружено изменение энергии активации проводимости как для состава со значением рН = 8.5, так и для высокопротонированного состава с рН = 2.5, однако вид зависимостей различается.

На графике состава 30 : 30 : 40 с рН = 8.5 наблюдается один перегиб при температуре $+2^\circ\text{C}$, при котором энергия активации изменяется от 0.15 до 0.30 эВ. Для состава 30 : 30 : 40 с рН = 2.5 наблюдалось два перегиба на аррениусовской зависимости при температуре 19°C и 35°C . При этом энергия активации в первом случае изменялась от 0.10 до 0.30 эВ, во втором случае – от 0.30 до 0.051 эВ. Абсолютное значение проводимости при рН = 8.5 составляло 4.3×10^{-2} См/см (22°C); при рН = 2.5 составляло $1.0 \cdot 10^{-2}$ См/см (21°C). Полученный результат согласуется с ранее опубликованными данными [5], в которых показано, что увеличение кислотности приводит к умень-

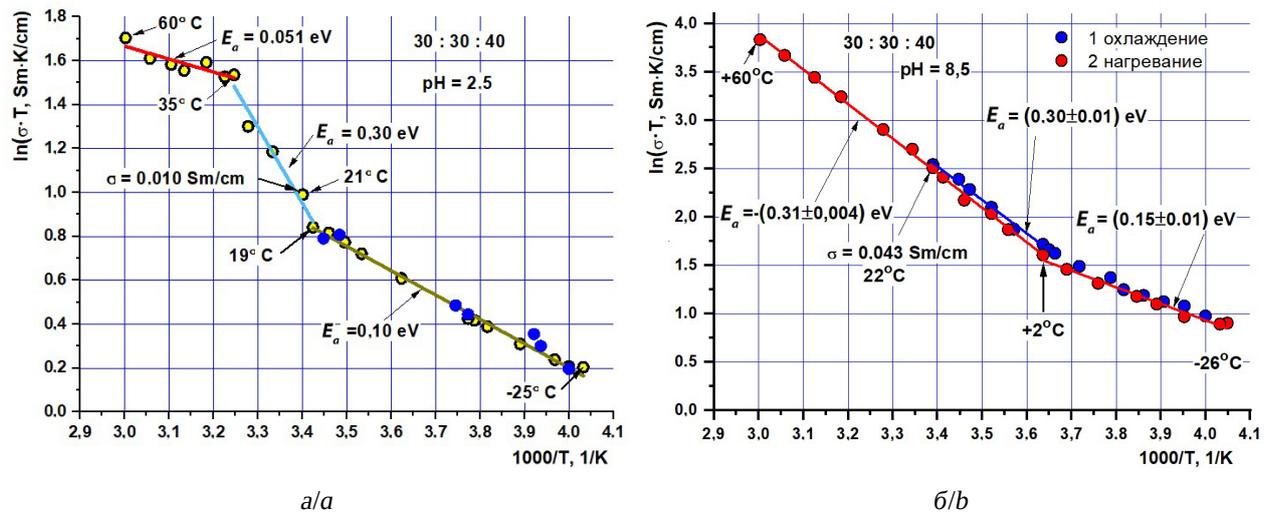


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости для состава 30 : 30 : 40, pH = 2.5 (а) и pH = 8.5 (б)
 Fig. 5. The temperature dependences of the conductivity for the composition of 30 : 30 : 40, pH = 2.5 (a) and pH = 8.5 (b)

шению ионной составляющей проводимости. Однако способ синтеза, приведенный выше, позволяет получить более высокие значения ионной проводимости для аналогичного состава.

Методом термического анализа было установлено, что вплоть до температуры -100°C полтитанат стабилен и не претерпевает эндотермических и экзотермических превращений. Поэтому перегибы на зависимостях проводимости от обратной температуры, видимо, могут быть объяснены изменением проводимости, связанной с механизмами переноса протонов как в адсорбционной, так и в кристаллизационной воде, которая присуща для ПТК, не претерпевшего высокотемпературного отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный материал соответствует промежуточному этапу исследований электрохимических и электрофизических свойств титанатов калия, протонированных и базовых модификаций при нормальных и низких температурах.

Разрабатываемые композиты с протонной проводимостью $4.3 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$ при температуре 22°C , возможно, смогут найти своё применение как твёрдые электролиты в накопителях энергии, эксплуатируемых в районах Крайнего Севера. Также разрабатываемые твёрдые электролиты могут быть применены в программах импортозамещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Телегина О. С., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Компан М. Е., Слепцов В. В., Горшков Н. В., Ковнев А. В. Характер проводимости в аморфном полтитанате калия // Электрохимическая энергетика. 2015. Т. 15, № 1. С. 23–28. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2015-15-1-23-28>
2. Горшков Н. В., Гоффман В. Г., Хорюков А. С., Севрюгин А. В., Бурмистров И. Н., Гороховский А. В. Высокотемпературная техническая керамика на основе сложных титанатов, имеющих структуру гол-

ландита // Новые огнеупоры. 2016. № 8. С. 43–47. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2016-8-43-47>

3. Слепцов В. В., Кожитов Л. В., Дителева А. О., Кукушкин Д. Ю., Нагаев А. А. Новое поколение нанокompозитных материалов на основе углерода и титана для использования в суперконденсаторных накопителях энергии // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 212–218. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-3-212-218>

4. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretychenko E. V., Sevrugin A. V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders // *Data in Brief*. 2015. Vol. 4. P. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.05.010>

5. 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>

6. Гороховский А. В., Палагин А. И., Сафонов В. В., Азаров А. С., Третьяченко Е. В.; ООО «Нанокompозит». Порошок титаната калия. Патент № 2420459 РФ, МПК C01G 23/00. № 200937938/05; Заявл. 14.10.09, Оpubл. 10.06.11. Бюл. № 16.

7. Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I., Sanchez-Monjaras T., Gutiérrez-Chavarría C. A.

Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO₂ with molten mixtures of KNO₃ and KOH // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24, № 13. P. 3541–3546. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.006>

8. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratios // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>

9. Максимова Л. А., Третьяченко Е. В., Гороховский А. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Гоффман В. Г. Электрофизические свойства керамических материалов на основе марганецсодержащих полититанатов калия // *Электрохимическая энергетика*. 2022. Т. 22, № 4. С. 170–180. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-170-180>

REFERENCES

1. Telegina O. S., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. E., Sleptsov V. V., Gorshkov N. V., Kovnev A. V. Character of conductivity in amorphous potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 23–28. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2015-15-1-23-28>

2. Gorshkov N. V., Goffman V. G., Khorriukov A. S., Sevrugin A. V., Burmistrov I. N., Gorokhovskiy A. V. High-temperature technical ceramics based on complex titanates, having the structure of hollandite. *New Refractories*, 2016, no. 8, pp. 43–47. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2016-8-43-47>

3. Sleptsov V. V., Kozhitov L. V., Diteleva A. O., Kukushkin D. Yu., Nagaev A. A. New generation of nanocomposite materials based on carbon and titanium for use in supercapacitor energy storage devices. *News of Higher Educational Institutions. Materials of Electronic Engineering*, 2019, vol. 22, no. 3, pp. 212–218. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-3-212-218>

4. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretychenko E. V., Sevrugin A. V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders. *Data in Brief*, 2015, vol. 4, pp. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.05.010>

5. Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V., Tretychenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M.

Solid proton – Conductive Ceramic Electrolyte for Energy Storage. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

6. Gorokhovskiy A. V., Palagin A. I., Safonov V. V., Azarov A. S., Tretychenko E. V. *Poroshok titanata kaliya* [Potassium titanate powder]. Patent RF, no. 2420459, 2009.

7. Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I., Sanchez-Monjaras T., Gutiérrez-Chavarría, C. A. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO₂ with molten mixtures of KNO₃ and KOH. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, vol. 24, no. 13, pp. 3541–3546 <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.006>

8. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratios. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>

9. Maksimova L. A., Tretychenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M., Goffman V. G. Electrical properties of ceramic materials based on manganese-containing potassium polytitanates. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 170–180. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-170-180>

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 33–40

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 33–40

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-33-40>, EDN: YBLAIY

Научная статья

УДК 542.9526:547.551.1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

С. В. Брудник¹, А. В. Яковлев^{1✉}, Е. В. Яковлева¹, А. А. Алфёров¹, В. Н. Целуйкин², А. С. Мостовой²

¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.

Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

²Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.

Россия, 413100, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17

Брудник Сергей Витальевич, аспирант, sergbrudnik@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7093-6494>

Яковлев Андрей Васильевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов», aw_71@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>

Яковлева Елена Владимировна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Экология и техносферная безопасность», elenayakovleva1977@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8489-9804>

Алфёров Андрей Алексеевич, студент, andrey_080202@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2610-9365>

Целуйкин Виталий Николаевич, доктор технических наук, профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», tseluikin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7977-5823>

Мостовой Антон Станиславович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», mostovoy19@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2828-9988>

Аннотация. Изложены результаты исследования электрохимического восстановления многослойного оксида графена при потенциостатическом режиме, показана возможность использования щелочного электролита (КОН) с концентрацией ниже 0.1 М. Идентификация электрохимически восстановленного оксида графена проводилась методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье и ИК-КР спектроскопией. Методом ИК-КР установлено увеличение интенсивности G и 2D полосы, свидетельствующее об образовании малослойных форм восстановленного оксида графена. Морфология поверхности электрохимически восстановленного оксида графена изучена методом СЭМ.

Ключевые слова: оксид графена, многослойный оксид графена, электрохимический синтез, электрохимическое восстановление, щелочной электролит

Для цитирования: Брудник С. В., Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Алфёров А. А., Целуйкин В. Н., Мостовой А. С. Электрохимическое восстановление многослойного оксида графена в щелочном электролите // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 33–40. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-33-40>, EDN: YBLAIY

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

Article

Electrochemical reduction of multilayer graphene oxide in alkaline electrolyte

S. V. Brudnik¹, A. V. Yakovlev^{1✉}, E. V. Yakovleva¹, A. A. Alferov¹, V. N. Tseluikin², A. S. Mostovoy²

¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov

77 Polytechnicheskaya St., 410054 Saratov, Russia

²Engels Technological Institute (Branch), Yuri Gagarin State Technical University of Saratov

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

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

Andrei V. Yakovlev, aw_71@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>

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

Andrei A. Alferov, andrey_080202@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2610-9365>

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

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

Abstract. The results of the study of the electrochemical reduction of multilayer graphene oxide in the potentiostatic mode are presented and the possibility of using alkaline electrolyte (KOH) with the concentration below 0.1 M is shown. The identification of the electrochemically reduced graphene oxide was carried out using the XRD, FTIR and Raman-spectroscopy methods. Applying the method of Raman spectroscopy the increase in the intensity of the G and 2D bands, indicating the formation of few-layer forms of reduced graphene oxide was found. The surface morphology of the electrochemically reduced graphene oxide was studied by means of the SEM method.

Keywords: graphene oxide, multilayer graphene oxide, electrochemical synthesis, electrochemical reduction, alkaline electrolyte

For citation: Brudnik S. V., Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Alferov A. A., Tseluikin V. N., Mostovoy A. S. Electrochemical reduction of multilayer graphene oxide in alkaline electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 33–40 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-33-40>, EDN: YBLAIY

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка высокоэффективных функциональных материалов для устройств накопления и преобразования энергии является одной из приоритетных задач электрохимической энергетики [1–3]. Особый интерес в данной области представляют графеновые материалы и их производные, в частности, оксид графен (ОГ), развитие химии которого получило широкое распространение в научных сообществах [4–7]. Эффективным методом изменения функциональных свойств ОГ является восстановление кислородсодержащих групп, как на базальной плоскости, содержащей гидроксильные и эпоксидные группы, так и на краевой плоскости, содержащей карбоксильные и карбонильные группы (хинонного и лактонного типа) [8], приводящее к образованию восстановленного оксида графена.

В литературе описаны различные химические и физико-химические методы восстановления, однако в основном они включают получение ОГ методом химического окисления графита по Хаммерсу [9, 10] и его восстановление с использованием гидразина (N_2H_4) [11, 12], боргидрида на-

трия ($NaBH_4$) [13], гидрохинона [14], аскорбиновой кислоты [15, 16]; методами термовосстановления [17], электрохимического восстановления [18, 19]. Конечной целью во всех случаях является реструктуризация графитовой матрицы, однако в зависимости от выбора восстановителя процессы восстановления приводят к различным восстановленным формам ОГ, характеризующихся соотношением C/O не более 20 [20]. Восстановленные формы ОГ отличаются от монослойного графена более дефектной структурой, сопровождающейся разрушением π -делокализованной системы графена, и сохранением менее 10% кислородсодержащих групп.

Целью данной работы является исследование электрохимического восстановления многослойного оксида графена в щелочном электролите, полученного электрохимическим анодным окислением графита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРЕМЕНТА

Синтез многослойного ОГ был проведён методом электрохимического (анодного) окисления дисперсного графита с фракционным составом от 400 до 600 мкм в сер-

ной кислоте [21]. Электрохимическое окисление проводили в гальваностатическом режиме током 0.4 А с последующим гидролизом окисленного графита до рН 5.7 и обработкой в ультразвуковой ванне (с частотой 40 кГц) в течение часа и последующей сушкой при температуре 90°C. Электрохимические измерения проводились на потенциостате Р-150х (ООО «Элинс», Россия) в трехэлектродной ячейке с использованием платиновых катода и токоотвода анода. Электродные потенциалы измерялись относительно ртутносulfатного (Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄) электрода сравнения.

Для получения электрохимически восстановленного оксида графена (в-ОГ) использовали дисперсию оксида графена в растворе КОН (0.05 М) с массовым соотношением 1:4. Для определения потенциала катодного восстановления проводили потенциодинамические исследования в диапазоне потенциалов от 0.11 до -0.9 В со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с. Электродные потенциалы измерялись относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl/KCl).

Исследования распределения размеров частиц окисленного многослойного оксида графена (ОГ) и восстановленного оксида графена (в-ОГ) производились лазерным анализатором размеров частиц Analysette-22 NanoTech (Fritsch GmbH, Германия) с диапазоном измерения 0.08–2100 мкм.

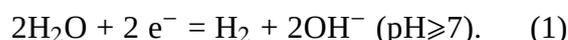
Изучение морфологии поверхности и структуры частиц наноструктурированного многослойного оксид графена осуществляли с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) со встроенным энергодисперсионным анализом EXplorer (Aspex, США).

Спектры пропускания частиц наноструктурированного многослойного ОГ регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «ФТ-801» («Симекс», Россия). Спектры комбинационного рассеяния (ИК-КР) зарегистрированы на приставке inVia Raman microscope («Renishaw», Великобритания). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводи-

ли на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Потенциодинамические исследования ОГ в растворе КОН (0.05 М) (рис. 1) при смещении потенциала в катодную область от стационарного потенциала ($E = 0.1$ В) не выявляют заметного увеличения тока до потенциала ≈ -0.6 В, при котором наиболее вероятным процессом будет адсорбция катионов водорода на поверхности ОГ:



Электрохимическое восстановление, вероятнее всего, будет проходить по общему механизму:

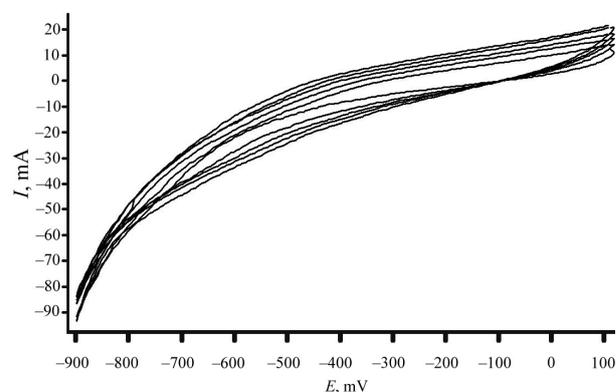
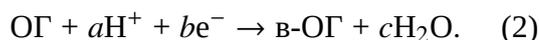


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые процесса катодного восстановления оксида графена при скорости развёртки 10 мВ/с в растворе КОН (0.05 М)

Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves of the process of cathodic reduction of graphene oxide at the sweep rate of 10 mV/s in the KOH solution (0.05 M)

В связи с этим электрохимическое восстановление ОГ проводилось в потенциостатическом режиме при потенциале -0.2 В с сообщением электроду ёмкости 0.2 А·г⁻¹ (рис. 2).

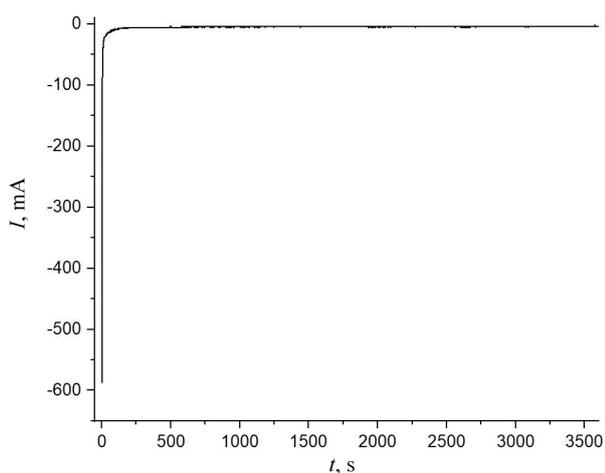
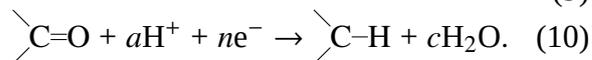
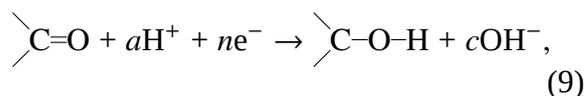
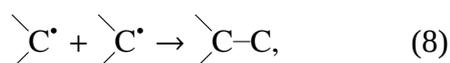
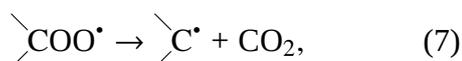
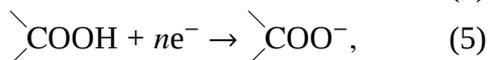
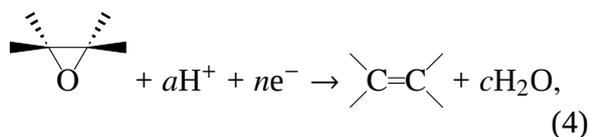
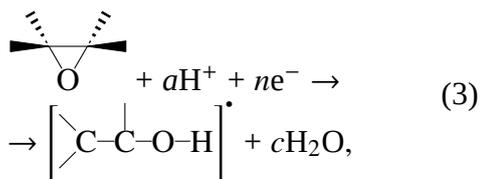


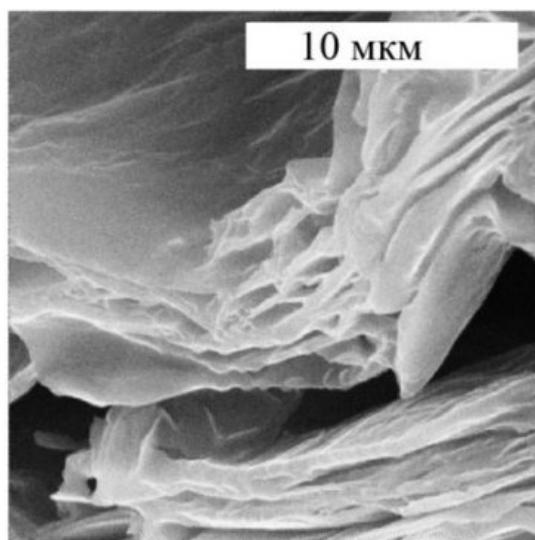
Рис. 2. Потенциостатическая кривая процесса катодного восстановления оксида графена при потенциале -0.2 В в растворе KOH (0.05 М)

Fig. 2. Potentiostatic curve of the process of cathodic reduction of graphene oxide at the potential of -0.2 V in the solution of KOH (0.05 M)

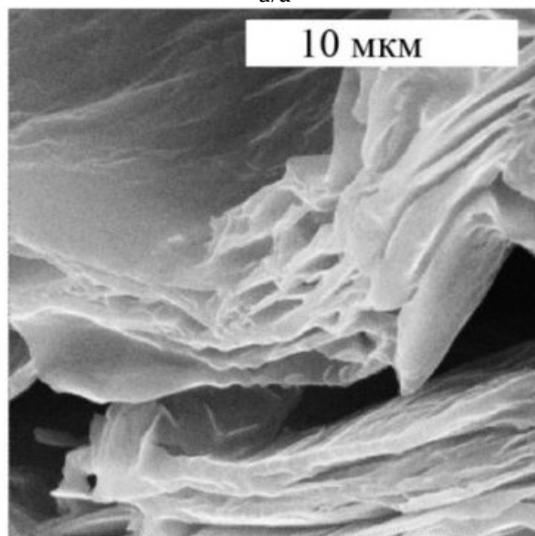
Механизм взаимодействия адсорбированного водорода с кислородсодержащими функциональными группами требует дополнительного изучения. Судя по увеличению тока и гистерезиса на потенциодинамических кривых по мере циклирования можно предположить восстановление кислородсодержащих групп и снижение их концентрации [22]:



После процесса электрохимического восстановления удаётся получить фракцию в-ОГ с модальным размером частиц ~ 18 мкм до 50%. Исходя из результатов СЭМ (рис. 3) структура частиц в-ОГ представлена в виде периодически повторяющихся упорядоченных слоев.



a/a



b/b

Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия электрохимически восстановленного оксида графена: а – $\times 10000$, б – $\times 25000$

Fig. 3. Scanning electron microscopy of electrochemically reduced graphene oxide: a – $\times 10000$, b – $\times 25000$

Для идентификации строения и исследования свойств восстановленного ОГ использовали методы ИК- и ИК-КР-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА); исследование морфологии проводилось с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На ИК-спектре ОГ (рис. 4) наблюдается интенсивный пик при 3481 см^{-1} , соответствующий колебаниям гидроксильных групп, также находящихся между графеновыми слоями (пик $\sim 3200\text{ см}^{-1}$). Присутствует пик при 1711 см^{-1} (C=O группа). Пик при 1635 см^{-1} обусловлен наличием sp^2 -гибридизации C=C в структуре графена. Полоса между 1103 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связей эпоксидных групп [15]. Полоса при 1350 см^{-1} представляет собой деформационное колебание -COOH групп.

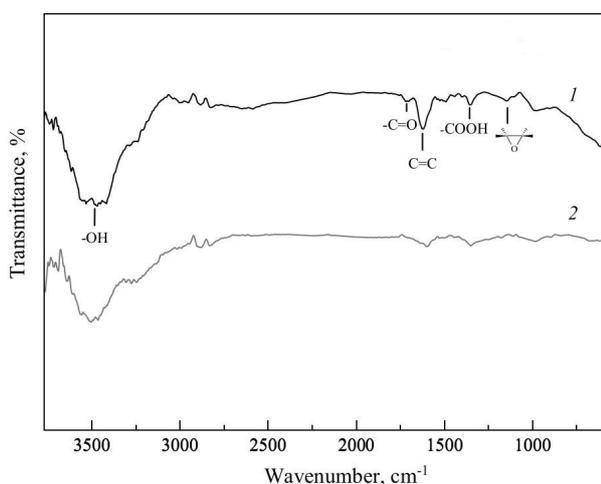


Рис. 4. ИК-спектры оксида графена (1) и восстановленного оксида графена (2)

Fig. 4. IR spectra of graphene oxide (1) and reduced graphene oxide (2)

Стоит отметить, что в ИК-спектре в-ОГ интенсивность пиков валентных и деформационных колебаний снижается, пик, соответствующий колебаниям гидроксильных групп, смещается в область 3500 см^{-1} , пик при 1635 см^{-1} смещается к 1602 см^{-1} , пики при 1711 и 1103 см^{-1} не наблюдаются, что, возможно, свидетельствует о восстановлении карбонильных и эпоксидных групп.

В спектре комбинационного рассеивания ОГ (рис. 5) присутствуют D-полоса при 1345 см^{-1} , характеризующая дефектность структуры, и G-полоса, которая описывает колебания системы sp^2 углеродных связей (1594 см^{-1}). Увеличение интенсивности полосы D по сравнению с полосой G указывает на увеличение количества неупорядоченной фазы в ОГ. В отличие от ИК-КР-спектров графитов для ОГ полоса D более интенсивна, чем полоса G, что связано с образованием sp^3 -гибридных связей в результате окисления графита [23]. G полоса ОГ смещена в сторону меньших волновых чисел, что подтверждает наличие дефектов в графеновых слоях. Смещение обертона D полосы, называемого 2D ($\sim 2700\text{ см}^{-1}$), коррелирует с количеством графеновых слоев. Пик D+D' в спектре ОГ более интенсивен, чем остальные обертона D полосы.

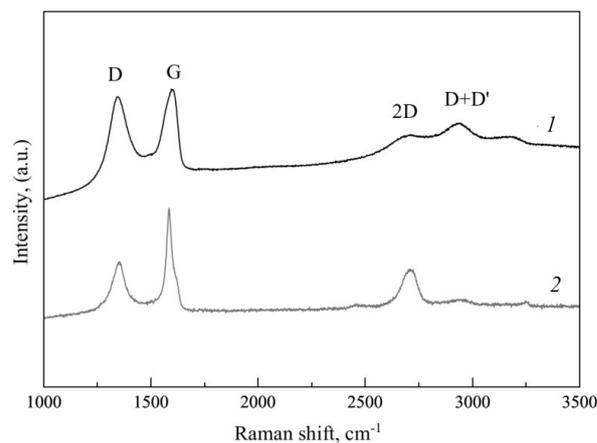


Рис. 5. ИК-КР-спектры оксида графена (1) и восстановленного оксида графена (2)

Fig. 5. Raman spectra of graphene oxide (1) and reduced graphene oxide (2)

Увеличение количества слоев снижает интенсивность 2D-пика и сдвигает компоненты в сторону больших волновых чисел. Форма, а также наличие D+D' полосы в спектре указывают на то, что ОГ состоит из двух или более графеновых слоев. Кроме того более высокая интенсивность 2D-полосы по сравнению с G-полосой подтверждает наличие большего количества дефектов в структуре. Отношение интенсивностей I_D/I_G показывает меру неупорядо-

ченности структуры – так, для ОГ $I_D/I_G = 0.94$.

В спектре комбинационного рассеивания в-ОГ наблюдается смещение пиков по сравнению с ОГ, присутствует D-полоса с максимумом пика $\sim 1355 \text{ см}^{-1}$ и G-полоса с максимумом 1584 см^{-1} , форма 2D полосы в-ОГ имеет вид одиночного пика с максимумом в 2710 см^{-1} большей по интенсивности, чем в спектре ОГ, отсутствует D+D'. Отношение интенсивностей полос $I_D/I_G = 0.64$.

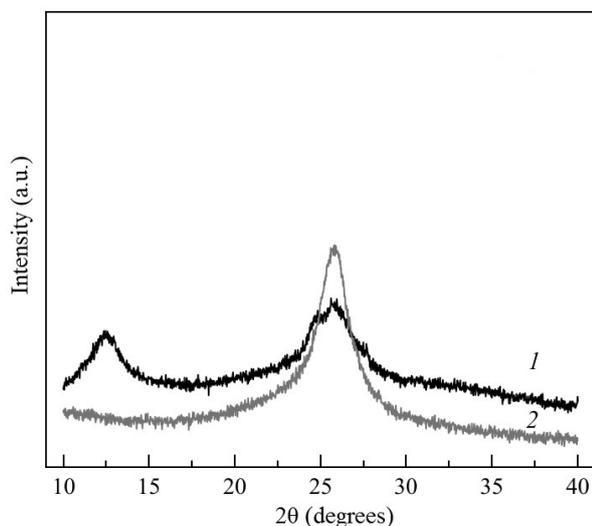


Рис. 6. Дифрактограммы оксида графена (1) и восстановленного оксида графена (2)

Fig. 6. XRDs of graphene oxide (1) and reduced graphene oxide (2)

Результаты РФА показывают (рис. 6), что на рентгенограмме ОГ регистрируются сигналы с пиками при $2\theta = 11.86$ и 26.12° , соответствующими дифракционным индексам плоскостей (001) и (002) оксида графена. Однако на дифрактограмме в-ОГ пик фазы оксида графена (001) отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получен восстановленный многослойный оксид графена методом электрохимического катодного восстановления в щелочном электролите на основе 0.05 М КОН, при потенциостатическом режиме при потенциале -0.2 В .

Восстановленный оксид графена охарактеризован методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии.

Полученный таким образом восстановленный оксид графена может применяться в качестве компонента электродов для накопителей энергии, а дополнительное его модифицирование галогенами и азотсодержащими функциональными группами позволит использовать его в качестве катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khan A. H., Ghosh S., Pradhan B., Dalui A., Shrestha L. K., Acharya S., Ariga K. Two-dimensional (2D) nanomaterials towards electrochemical nanoarchitectonics and energy-related applications // *Bull. Chem. Soc.* 2017. Vol. 90. P. 627. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170043>
2. Iro Z. S., Subramani C., Dash S. S. A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. Vol. 11. P. 10628–10643. <https://doi.org/10.20964/2016.12.50>
3. Dai L., Chang D. W., Baek J.-B., Lu W. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage // *Nano-Micro Letters.* 2012. Vol. 8, iss. 8. P. 1130–1166. <https://doi.org/10.1002/sml.201101594>
4. Panahi-Sarmad M., Chehrizi E., Noroozi M., Raef M., Razzaghi-Kashani M., Baian M. A. H. Tuning the Surface Chemistry of Graphene Oxide

for Enhanced Dielectric and Actuated Performance of Silicone Rubber Composites // *CS Appl. Electron. Mater.* 2019. Vol. 1, № 2. P. 198–209. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.8b00042>

5. Yu W., Sisi L., Haiyan Y., Jie L. Progress in the functional modification of graphene / graphene oxide: A review // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 15328–15345 <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>

6. Sun L. Structure and synthesis of graphene oxide // *Chin. J. Chem. Eng.* 2019. Vol. 27, iss. 10. P. 2251–2260. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003>

7. Paulchamy B., Arthi G., Lignesh B. D. A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial // *J. Nanomed. Nanotechnol.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 1–4. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000253>

8. Brisebois P. P., Siyaj M. Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: A review of its structure, synthesis, properties and exfoliation // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8. P. 1517–1547. <https://doi.org/10.1039/C9TC03251G>
9. Yu H., Zhang B., Bulin C., Li R., Xing R. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. Article number 36143. <https://doi.org/10.1038/srep36143>
10. Alkhouzaam A., Qiblawey H., Khraisheh M., Atieh M. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method // *Ceram.* 2020. Vol. 46, iss. 15. P. 23997–24007. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.177>
11. De Silva K. K. H., Huang H.-H., Joshi R. K., Yoshimura M. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants // *Carbon*. 2017. Vol. 119. P. 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025>
12. Chua C. K., Pumera M. The reduction of graphene oxide with hydrazine: Elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52. P. 72–75. <https://doi.org/10.1039/C5CC08170J>
13. Guex L. G., Sacchi B., Peuvot K. F., Andersson R. L., Pourrahimi A. M., Ström V., Farris S., Olsson R. T. Experimental review: Chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. P. 9562–9571. <https://doi.org/10.1039/C7NR02943H>
14. Liu Y., Feng J. An attempt towards fabricating reduced graphene oxide composites with traditional polymer processing techniques by adding chemical reduction agents // *Compos. Sci. Technol.* 2017. Vol. 140. P. 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.12.026>
15. Lavin-Lopez M. P., Paton-Carrero A., Sanchez-Silva L., Valverde J. L., Romero A. Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide // *Adv. Powder. Technol.* 2017. Vol. 28, iss. 12. P. 3195–3203. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.09.032>
16. Abdolhosseinzadeh S., Asgharzadeh H., Seop K. H. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. Article number 10160. <https://doi.org/10.1038/srep10160>
17. Sengupta I., Chakraborty S., Talukdar M., Pal S. K., Chakraborty S. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity // *J. Mater. Res.* 2018. Vol. 33, iss. 23. P. 4113–4122. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.338>
18. Liu G., Xiong Z., Yang L., Shi H., Fang D., Wang M., Shao P., Luo X. Electrochemical approach toward reduced graphene oxide-based electrodes for environmental applications: A review // *Sci. Total. Environ.* 2021. Vol. 778. Article number 146301. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146301>. Epub2021
19. Harima Y., Setodoi S., Imae I., Komaguchi K., Ooyama Y., Ohshita J., Mizota H., Yano J. Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, iss. 15. P. 5363–5368. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.117>
20. Tarcan R., Todor-Boer O., Petrovai I., Leordean C., Astilean S., Botiz I. Reduced graphene oxide today // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8. P. 1198–1224. <https://doi.org/10.1039/C9TC04916A>
21. Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Целуйкин В. Н., Краснов В. В., Мостовой А. С., Рахметуллина Л. А., Фролов И. Н. Электрохимический синтез многослойного оксида графена анодным окислением дисперсного графита // *Электрохимия*. 2019. Т. 55, № 12. С. 1463–1470. <https://doi.org/10.1134/S0424857019120193>
22. Marrani A. G., Motta A., Schreiber R., Zaroni R., Dalchiele E. A. Insights from experiment and theory into the electrochemical reduction mechanism of graphene oxide // *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 304. P. 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.108>
23. Muzyka R., Drewniak S., Pustelny T., Chrubasik M., Gryglewicz G. Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy // *Materials*. 2018. Vol. 11, iss. 7. P. 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma11071050>

REFERENCES

1. Khan A. H., Ghosh S., Pradhan B., Dalui A., Shrestha L. K., Acharya S., Ariga K. Two-dimensional (2D) nanomaterials towards electrochemical nanoarchitectonics and energy-related applications. *Bull. Chem. Soc.*, 2017, vol. 90, pp. 627. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170043>
2. Iro Z. S., Subramani C., Dash S. S. A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, pp. 10628–10643. <https://doi.org/10.20964/2016.12.50>
3. Dai L., Chang D. W., Baek J.-B., Lu W. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. *Nano-Micro Letters*, 2012, vol. 8, iss. 8, pp. 1130–1166. <https://doi.org/10.1002/sml.201101594>
4. Panahi-Sarmad M., Chehraz E., Noroozi M., Raef M., Razzaghi-Kashani M., Baian M. A. H. Tuning the Surface Chemistry of Graphene Oxide for Enhanced Dielectric and Actuated Performance of Silicone Rubber Composites. *CS Appl. Electron. Mater.*, 2019, vol. 1,

no. 2, pp. 198–209. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.8b00042>

5. Yu W., Sisi L., Haiyan Y., Jie L. Progress in the functional modification of graphene / graphene oxide: A review. *RSC Adv.*, 2020, vol. 10, pp. 15328–15345 <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>

6. Sun L. Structure and synthesis of graphene oxide. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2019, vol. 27, iss. 10, pp. 2251–2260. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003>

7. Paulchamy B., Arthi G., Lignesh B. D. A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomateria. *J. Nanomed. Nanotechnol.*, 2015, vol. 6, no. 1, pp. 1–4. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000253>

8. Brisebois P. P., Sijaj M. Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: A review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *J. Mater. Chem. C*, 2020, vol. 8, pp. 1517–1547. <https://doi.org/10.1039/C9TC03251G>

9. Yu H., Zhang B., Bulin C., Li R., Xing R. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, article no. 36143. <https://doi.org/10.1038/srep36143>

10. Alkhouzaam A., Qiblawey H., Khraisheh M., Atieh M. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. *Ceram*, 2020, vol. 46, iss. 15, pp. 23997–24007. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.177>

11. De Silva K. K. H., Huang H.-H., Joshi R. K., Yoshimura M. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*, 2017, vol. 119, pp. 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025>

12. Chua C. K., Pumera M. The reduction of graphene oxide with hydrazine: Elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach. *Chem. Commun.*, 2016, vol. 52, pp. 72–75. <https://doi.org/10.1039/C5CC08170J>

13. Guex L. G., Sacchi B., Peuvot K. F., Andersson R. L., Pourrahimi A. M., Ström V., Farris S., Olsson R. T. Experimental review: Chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, pp. 9562–9571. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C7NR02943H>

14. Liu Y., Feng J. An attempt towards fabricating reduced graphene oxide composites with traditional polymer processing techniques by adding chemical reduction agents. *Compos. Sci. Technol.*, 2017, vol. 140, pp. 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.12.026>

15. Lavin-Lopez M. P., Paton-Carrero A., Sanchez-Silva L., Valverde J. L., Romero A. Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. *Adv. Powder. Technol.*, 2017, vol. 28, iss. 12, pp. 3195–3203. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.09.032>

16. Abdolhosseinzadeh S., Asgharzadeh H., Seop K. H. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, article no. 10160. <https://doi.org/10.1038/srep10160>

17. Sengupta I., Chakraborty S., Talukdar M., Pal S. K., Chakraborty S. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *J. Mater. Res.*, 2018, vol. 33, iss. 23, pp. 4113–4122. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.338>

18. Liu G., Xiong Z., Yang L., Shi H., Fang D., Wang M., Shao P., Luo X. Electrochemical approach toward reduced graphene oxide-based electrodes for environmental applications: A review. *Sci. Total. Environ.*, 2021, vol. 778, article no. 146301. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146301>. Epub2021

19. Harima Y., Setodoi S., Imae I., Komaguchi K., Ooyama Y., Ohshita J., Mizota H., Yano J. Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, iss. 15, pp. 5363–5368. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.117>

20. Tarcan R., Todor-Boer O., Petrovai I., Leordean C., Astilean S., Botiz I. Reduced graphene oxide today. *J. Mater. Chem. C*, 2020, vol. 8, pp. 1198–1224. <https://doi.org/10.1039/C9TC04916A>

21. Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N., Krasnov V. V., Mostovoy A. S., Rakhmetulina L. A., Frolov I. N. Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite. *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 12, pp. 1196–1202. <https://doi.org/10.1134/S102319351912019X>

22. Marrani A. G., Motta A., Schrebler R., Zanoni R., Dalchiele E. A. Insights from experiment and theory into the electrochemical reduction mechanism of graphene oxide. *Electrochimica Acta*, 2019, vol. 304, pp. 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.108>

23. Muzyka R., Drewniak S., Pustelny T., Chrubasik M., Gryglewicz G. Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy. *Materials*, 2018, vol. 11, iss. 7, pp. 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma11071050>

Поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 25.01.2023; принята к публикации 15.03.2023
The article was submitted 12.01.2023; approved after reviewing 25.01.2023; accepted for publication 15.03.2023

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 41–50

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 41–50

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-41-50>, EDN: ZFLYPF

Научная статья

УДК 544.643

АНОДЫ НА ОСНОВЕ C/SiC ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Н. М. Леонова^{1✉}, А. М. Леонова¹, О. А. Баширов¹, А. С. Лебедев², А. А. Трофимов¹, А. В. Суздальцев¹

¹Уральский федеральный университет

Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 28

²Южно-уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН

Россия, 456317, г. Миасс, Ильменский заповедник

Леонова Наталия Максимовна, младший научный сотрудник, n.m.leonova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1016-8977>

Леонова Анастасия Максимовна, младший научный сотрудник, a.m.leonova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5900-7045>

Баширов Олег Андреевич, лаборант, bashirov.oleg@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5509-8816>

Лебедев Алексей Сергеевич, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, lebedev.a.s@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6536-3684>

Трофимов Алексей Алексеевич, младший научный сотрудник, a.a.trofimov@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1920-5869>

Суздальцев Андрей Викторович, доктор химических наук, заведующий лабораторией, a.v.suzdaltsev@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3004-7611>

Аннотация. Композиции ультрадисперсных частиц Si и C являются перспективными анодными материалами литий-ионных источников тока с улучшенными энергетическими характеристиками. В работе изучены энергетические характеристики образцов полуэлементов литий-ионных источников тока с анодом из ультрадисперсных волокон SiC, а также смесей волокон SiC с графитом (C/SiC) и электролитически осажденными субмикронными волокнами кремния (C/Si/SiC). Показана работоспособность полученных смесей при литировании/делитировании. После 100 циклов анод из SiC достиг разрядной емкости 180 и 138 мА·ч/г при токе заряда C/20 и C, а аноды из смесей (мас.%) 29.5C-70.5SiC и 50Si-14.5C-35.5SiC достигли разрядных емкостей 328 и 400 мА·ч/г соответственно при токе заряда C/2. Кулоновская эффективность всех образцов составила выше 99%.

Ключевые слова: литий-ионные источники тока, карбид кремния, электроосажденный кремний, литирование, разрядная емкость, кулоновская эффективность

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (соглашение № 075-03-2022-011 от 14.01.2022, FEUZ-2020-0037).

Для цитирования: Леонова Н. М., Леонова А. М., Баширов О. А., Лебедев А. С., Трофимов А. А., Суздальцев А. В. Аноды на основе C/SiC для литий-ионных источников тока // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 41–50. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-41-50>, EDN: ZFLYPF

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

Article

C/SiC-based anodes for lithium-ion current sources

N. M. Leonova^{1✉}, A. M. Leonova¹, O. A. Bashirov¹, A. S. Lebedev², A. A. Trofimov¹, A. V. Suzdaltsev¹

Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Natalia M. Leonova, <https://orcid.org/0000-0003-1016-8977>, n.m.leonova@urfu.ru

Anastasia M. Leonova, <https://orcid.org/0000-0001-5900-7045>, a.m.leonova@urfu.ru

Oleg A. Bashirov, <https://orcid.org/0000-0001-5509-8816>, bashirov.oleg@urfu.ru

Alexey S. Lebedev, <https://orcid.org/0000-0002-6536-3684>, lebedev.a.s@bk.ru

Alexey A. Trofimov, <https://orcid.org/0000-0003-1920-5869>, a.a.trofimov@urfu.ru

Andrey V. Suzdaltsev, <https://orcid.org/0000-0003-3004-7611>, a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Abstract. Compositions of ultrafine Si and C particles are promising anode materials for lithium-ion power sources with improved energy characteristics. In the work, samples of lithium-ion power sources with an anode made of ultrafine SiC fibers, as well as mixtures of SiC fibers with graphite (C/SiC) and electrolytically deposited submicron silicon fibers (C/Si/SiC) were fabricated and studied for energy characteristics. The working ability of the mixtures obtained during lithiation/delithiation was shown, and the main energy characteristics of the investigated anode half-cells were determined. After 100 cycles, the SiC anode reached a discharge capacity of 180 and 138 mA·h/g at a charge current of $C/20$ and C , respectively. Anodes made of mixtures (wt%) 29.5C-70.5SiC and 50Si-14.5C-35.5SiC show discharge capacities of 328 and 400 mA·h/g at a charge current of $C/2$. The Coulomb efficiency of all samples was above 99%.

Keywords: lithium-ion power sources, silicon carbide, electrodeposited silicon, lithiation, discharge capacity, Coulomb efficiency

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Agreement No. 075-03-2022-011 dated January 14, 2022, FEUZ-2020-0037).

For citation: Leonova N. M., Leonova A. M., Bashirov O. A., Lebedev A. S., Trofimov A. A., Suzdaltsev A. V. C/SiC-based anodes for lithium-ion current sources. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 41–50 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-41-50>, EDN: ZFLYPF

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

ВВЕДЕНИЕ

Одной из тенденций современной энергетики является наращивание доли использования возобновляемой энергии, накопление и хранение которой возможно в химических источниках тока [1]. Благодаря относительно высоким энергетическим характеристикам наибольшее внимание уделяется разработке и оптимизации электролитов и электродных материалов для литий-ионных источников тока (ЛИИТ), хотя в последнее время все чаще возникают вопросы об ограниченности запасов лития [2]. За счет относительно низкой стоимости, малого объемного расширения (до 10%) и высокой электропроводности графит является наиболее используемым анодным материалом для ЛИИТ [3]. Тем не менее, электрохимические системы, в которых используются материалы на основе графита, характеризуются относительно низкой плотностью энергии и скоростью заряда, поэтому не могут обеспечивать потребности ряда совре-

менных устройств и механизмов повышенной мощности.

Вследствие этого ведется активный поиск электродных материалов с более высокой удельной емкостью. Многообещающими анодными материалами с повышенной удельной емкостью или скоростью заряда являются оксиды переходных металлов [3, 4], кремний [5–7], германий [8, 9], а также различные композиции из вышеперечисленных материалов с добавками углерода и металлов [10–12]. Несмотря на положительные результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний данных материалов, их масштабное внедрение пока ограничивается какими-либо недостатками. В частности, кремний подвержен значительному объемному расширению, германий является относительно дорогим материалом, а получение различных нано-размерных композиционных анодов характеризуется высокими затратами при получении.

Одним из перспективных и доступных материалов является карбид кремния

(SiC). Его высокая механическая, химическая и термическая устойчивость позволяет применять SiC как анодный материал, а также в качестве наполнителя для компенсации расширения кремниевого анода в ЛИИТ. В зависимости от размеров и морфологии емкость SiC может достигать 1370 мА·ч/г при кулоновской эффективности около 90% [13, 14], хотя в большинстве случаев получение частиц или пленок SiC необходимого размера сопровождается высокими затратами. В то же время авторами ранее была показана возможность синтеза волокон ультрадисперсного SiC из доступных материалов хорошо изученным способом карботермического синтеза [15, 16].

В настоящей работе изучена возможность использования данного подхода для получения SiC, а также смесей C/SiC и Si/C/SiC на его основе для использования в качестве анодов литий-ионных источников тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение SiC. Синтез волокон SiC осуществляли в графитовом тигле. Для этого смесь порошков SiO₂ и графита с мольным соотношением 1 : 3 помещали в тигель, закрывали графитовой крышкой и слоем графитового порошка. Синтез проводили в течение 5 ч при температуре 1600°C в атмосфере CO, которая формировалась в результате окисления графитового порошка [15, 16]. Экспериментально было установлено, что при заданном соотношении SiO₂:C и параметрах синтеза образуются смеси C/SiC с содержанием SiC до 40–95 мас.%. Кроме того, продукты могут содержать следы кремния и его оксидов, которые удаляются путем обработки в растворе HF. Соотношение компонентов C/SiC можно корректировать, меняя состав шихты, температуру и длительность синтеза. В данной работе были синтезированы смесь C/SiC и чистый SiC, которые были использованы для изготовления анодных полуэлементов ЛИИТ. Вместе с этими материалами были протестированы анодные материалы на базе полу-

ченной смеси C/SiC с добавлением электроосажденных из расплава KCl-K₂SiF₆ кремниевых волокон [17].

Анализ морфологии и состава. Химический и фазовый состав реагентов и конечного продукта определяли атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазовым анализом и спектроскопией комбинационного рассеяния света с использованием спектрометра iCAP 6300 (Thermo Scientific, США), дифрактометра D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) и Рамановского спектрометра U1000 (Renishaw, Великобритания). Морфологию и элементный состав образцов также изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 (Tescan, Чехия) с детектором Xplore 30 EDS (Oxford, Великобритания).

Электрохимические исследования. Электрохимические характеристики анодов Si/C/SiC исследовали в полуэлементе с использованием трехэлектродной ячейки [18]. Полученные материалы смешивали с 10 мас.% поливинилидендифторида (PVdF), растворенного в N-метил-2-пирролидоне, без каких-либо других добавок. Полуэлементы изготавливали в герметичном перчаточном боксе с контролируемым содержанием примесей (O₂, H₂O < 0.1 ppm). В качестве подложки рабочего электрода использовали сетку из нержавеющей стали; противоэлектродом и электродом сравнения служила литиевая фольга. Все электроды были разделены двумя слоями сепаратора и помещены в фторопластовую ячейку. Далее в ячейку заливали 1 мл электролита – 1M LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат/диэтилкарбонат (1:1:1 по объему). Измерения проводили с помощью потенциостата Zive SP2 (WonATech, Южная Корея).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образцов. На рис. 1, а приведена микрофотография материала C/SiC. Полученная смесь представляла собой частицы графита размером около 20–

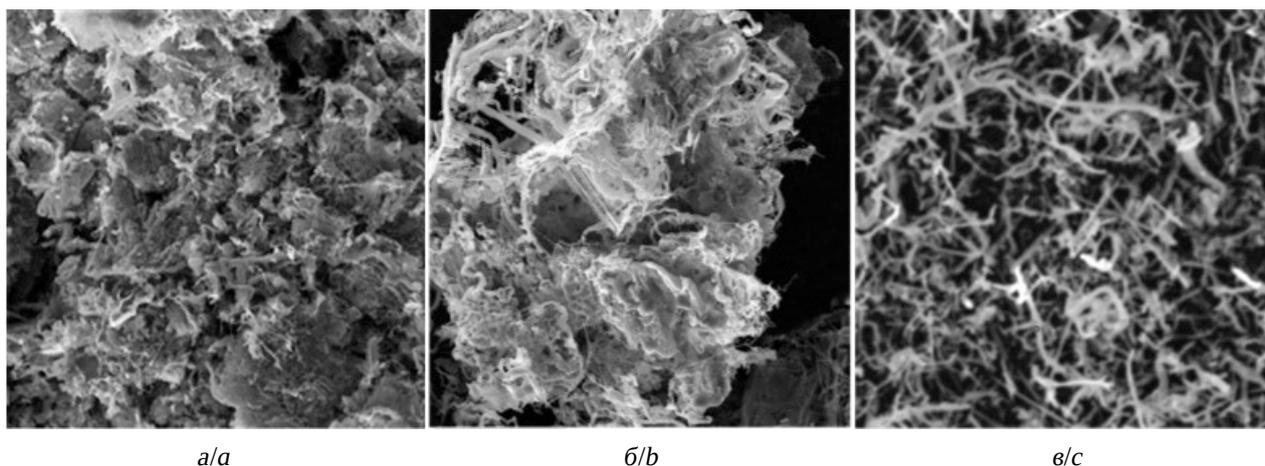


Рис. 1. Микрофотографии образцов C/SiC (а), SiC (б), полученных в результате карботермического синтеза и обработки в растворе HF; образца Si, полученного при электролизе расплава (мас.%) 98KCl-2K₂SiF₆ при температуре 780°C и катодной плотности тока 25 мА/см² (в)

Fig. 1. Micrographs of C/SiC (a) and SiC (b) samples obtained in the process of carbothermal synthesis and treatment in the solution of HF; sample Si obtained by electrolysis of the molten mass of (wt.%) 98KCl-2K₂SiF₆ at the temperature of 780°C and the cathodic current density of 25 mA/cm² (c)

40 мкм (графит) и волокна меньшего размера (SiC). Содержание элементов в образце составило (мас.%): Si – 47.5–51.3; C – 47.7–51.7; O – до 1.6. Присутствие кислорода могло быть обусловлено как недостаточным временем обработки смеси в растворе HF, так и последующим окислением имеющегося в составе смеси кремния. Согласно данным спектрального анализа полученная смесь содержала 48.8–49.4 мас.% кремния (остальное углерод) и не более 0.4 ppm таких примесей, как Fe, Al, Ti, Ca. Если не принимать во внимание вероятное присутствие кислорода, то указанное соотношение компонентов соответствует смеси (мас.%): 70.5SiC-29.5C.

На рис. 1, б приведена микрофотография агломерата SiC, полученного после отжига остаточного углерода из смеси C/SiC. Общий размер полученного агломерата составляет около 50–60 мкм, при этом он представлен волокнами произвольной формы диаметром от 0.1 до 2 мкм. Полученная морфология аналогична ранее полученным образцам ультрадисперсного SiC [15]. Среднее содержание элементов в образце составило (мас.%): Si – 68–69; C – 29–30; O – до 1.6. Данное соотношение близко к составу SiC.

На рис. 1, в приведена микрофотография осадков кремния, полученных при электролизе расплава (мас.%) 98KCl-2K₂SiF₆ при температуре 780°C и катодной плотности тока 25 мА/см². Подробная методика и параметры синтеза кремния приведены в работе [17]. Полученные осадки кремния представлены волокнами произвольной формы с диаметром волокон в диапазоне 0.45–0.55 мкм и длиной до 20–25 мкм. Содержание кислорода в полученном кремнии составило от 1.2 до 1.5 мас.%, а прочих примесей – не более 0.18 ppm (преимущественно железо и никель).

Согласно данным рентгенофазового анализа для образца C/SiC получены две модификации карбида (α -SiC, β -SiC), а для образца SiC выявлено присутствие фазы β -SiC. Похожая картина наблюдается и на спектрах комбинационного рассеяния света, на которых для обоих образцов зафиксированы отклики, характерные для модификаций карбида α -SiC и β -SiC. При этом для образца SiC имеется также отклик, который мог соответствовать как остаточному кремнию, так и модификации β -SiC [19]. В свою очередь, образец Si, по данным рентгенофазового анализа и спектроскопии комбина-

ционного рассеяния света, был представлен поликристаллическим кремнием с примесью SiO_2 .

Энергетические характеристики образцов анодов. На рис. 2, а приведены зависимости, характеризующие изменение потенциала анодов C/SiC и Si/SiC/C при литировании и делитировании, а на рис. 2, б – изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности работы образцов в ходе циклирования. При первичном заряде образца C/SiC током C/20 его зарядная емкость составила 658, а разрядная ёмкость – 322 мА·ч/г (кулоновская эффективность 60%). Потеря емкости может быть связана с образованием межфазного слоя твердого электролита. Все последующие циклы проводили зарядным током C/2. При втором циклировании разрядная емкость составила 308 мА·ч/г (кулоновская эффективность 92%), а к 100-му циклу разрядная емкость составила 328 мА·ч/г. Кулоновская эффективность работы анода C/SiC к 100-му циклу достигла 99%.

Для образца Si/C/SiC плато потенциала отрицательнее 0.1 В (см. рис. 2, а) указывает на литирование графита и кремния, а делитирование происходит при 0.15–0.4 В. Аналогичные результаты были получены при

литировании кремниевого анода [20, 21]. В результате первого литирования/делитирования током C/20 разрядная емкость составила 225 мА·ч/г, а начальная кулоновская эффективность – 54%. При дальнейшем циклировании током 0.1 А/г она увеличилась и сохранилась на уровне выше 98% (см. рис. 2, б). Разрядная емкость постепенно увеличивается до 525 мА·ч/г к 40-му циклу. Более высокое значение емкости можно объяснить работой кремния в аноде, а дополнительное увеличение в ходе циклирования – постепенной активацией электрода. Последующее снижение разрядной емкости до 400 мА·ч/г к 100-му циклу может быть связано с потерей контакта части объема анодного материала с подложкой вследствие локального расширения кремния.

При первичном заряде образца SiC током C/20 (1-й цикл) его зарядная емкость составила лишь 78, а разрядная ёмкость – 42 мА·ч/г (кулоновская эффективность 60%). При этом в ходе дальнейших циклирований зарядная и разрядная емкость постепенно повышались (см. рис. 3). К 60-му циклу при токе заряда C/20 наблюдается рост разрядной емкости до 180 мА·ч/г (см. рис. 3). Такая ситуация может быть вызвана постепенной активаци-

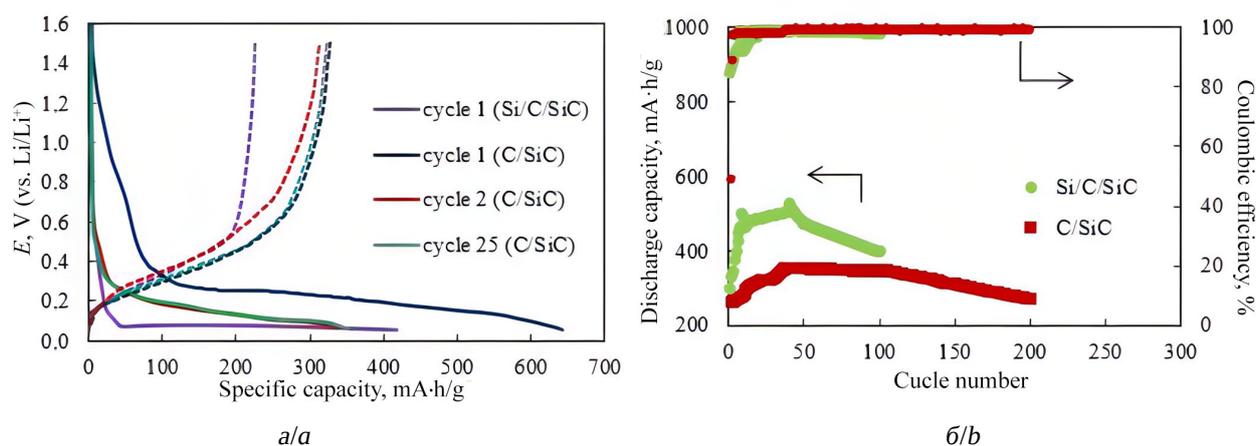
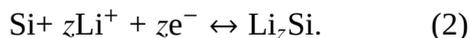
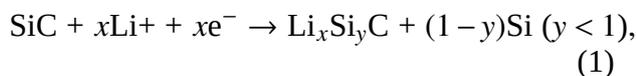


Рис. 2. Потенциал анодов Si/C/SiC и C/SiC в ходе литирования/делитирования (а) и изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности работы образцов Si/C/SiC и C/SiC (б) в ходе циклирования (цвет онлайн)

Fig. 2. The potential of Si/C/SiC and C/SiC anodes during lithiation/delithiation (a) and the change in the discharge capacity and Coulomb efficiency of Si/C/SiC and C/SiC (b) samples during cycling (color online)

ей материала анода, сопровождающейся частичным разрушением SiC и образованием соединений Li-C и Li-Si [13, 14] по следующим вероятным реакциям:



В результате происходит постепенная конверсия SiC в Si и C [13, 14]. При повышении тока заряда до C разрядная емкость снизилась, при этом значение ее было стабильным в ходе 92 циклов, а кулоновская эффективность составила более 99.5% (см. рис. 3).

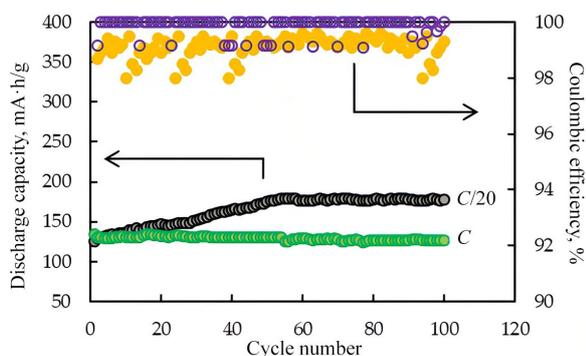


Рис. 3. Изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности образца SiC в ходе циклирования током $C/20$ и C (цвет онлайн)

Fig. 3. The change in the discharge capacity and Coulomb efficiency of the SiC sample during cycling with the current of $C/20$ and C (color online)

На рис. 4, *a* приведены вольтамперные зависимости, характеризующие кинетику заряда и разряда образца анода C/SiC. Отметим, что начало заряда происходит при потенциале анода отрицательнее 0.22 В относительно потенциала литиевого электрода. Такое поведение может быть обусловлено взаимодействием лития с материалом электрода, сопровождающимся образованием соединений. При этом наличие нескольких пиков в катодной области вольтамперограмм указывает на протекание нескольких реакций литирования. При потенциале около 0.05 В формируется волна восстановления лития. При разряде в анодной области

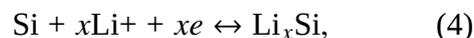
вольтамперной зависимости в области потенциалов от 0.05 до 0.5 В имеются соответствующие пики разряда (окисления) лития. Причем смещение потенциалов пика восстановления и окисления лития указывает на то, что исследуемые процессы не являются обратимыми. Очевидно, что необратимость может быть обусловлена взаимодействием продуктов литирования с анодным материалом. Так как емкость образцов анодов включает в себя вклад как диффузионных, так емкостных реакций, для обычного процесса литирования/делитирования справедливо выражение [22]

$$\log(I) = \log(a) + b \log(v), \quad (3)$$

где I – ток пика, А; v – скорость сканирования, В/с; a и b – константы. Для нашего случая вычисленное значение b составило 0.726 (см. рис. 4, б), что указывает на псевдоемкостное поведение анодного материала C/SiC [22], которое может быть связано с замедленной химической реакцией SiC с литием.

На рис. 5, *a* представлены вольтамперные зависимости, полученные при различных скоростях литирования-делитирования образца Si/SiC/C. На них присутствуют явные окислительно-восстановительные пики, указывающие на протекание заряда и разряда. Вычисленное по выражению (3) значение $b = 0.627$ (см. рис. 5, б) указывает на то, что работа электрода Si/C/SiC преимущественно протекает в условиях диффузии лития. Отличительной особенностью полученных вольтамперных зависимостей также является тот факт, что токи заряда и разряда образца анода наблюдаются в более широкой области потенциалов (0.8–0.1 и 0.1–1.4 В соответственно), что обусловлено большей энергией связи лития с кремнием и большим набором интерметаллидных соединений в системе Li-Si [22, 23].

Механизм заряда анода Si/C/SiC в целом можно представить параллельным протеканием реакций (1) и (2), а также реакциями (4)–(6):



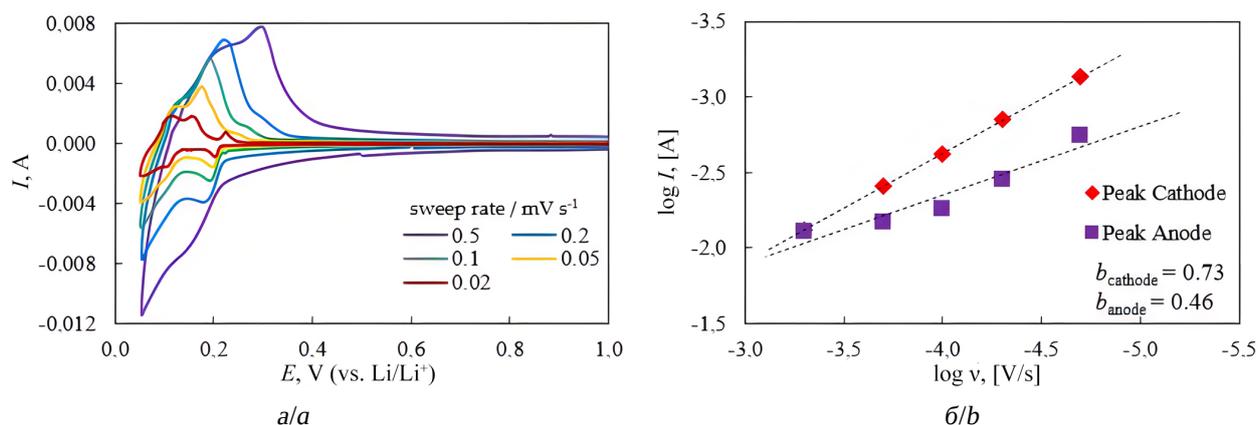


Рис. 4. Циклические вольтамперные зависимости (а) при разных скоростях циклирования и зависимость $\log(I)$ - $\log(v)$ (б) для образца C/SiC (цвет онлайн)

Fig. 4. Cyclic current-voltage dependences (a) at different cycling rates and dependence $\log(I)$ - $\log(v)$ (b) for the C/SiC sample (color online)

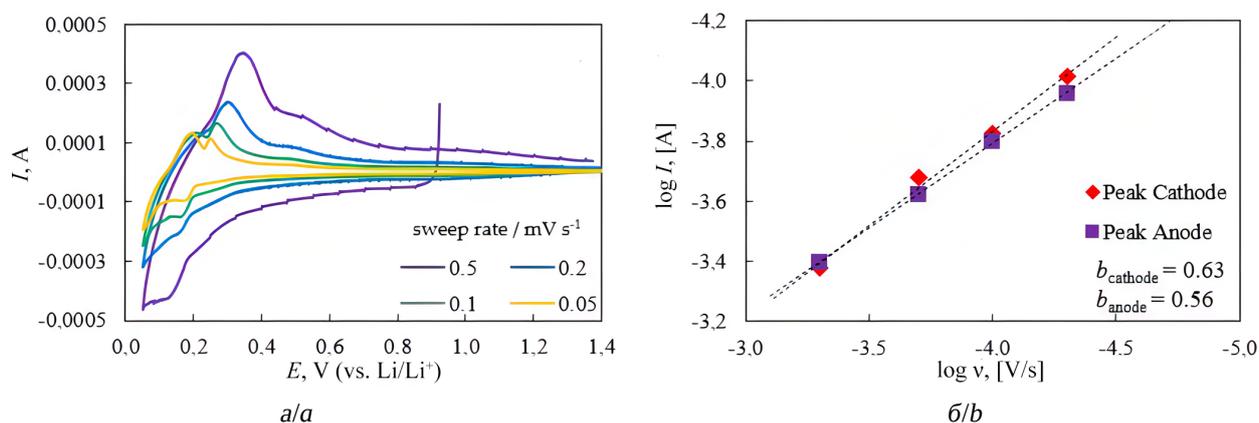
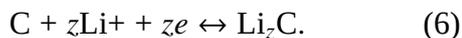
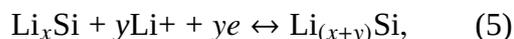


Рис. 5. Циклические вольтамперные зависимости (а) при разных скоростях циклирования и зависимость $\log(I)$ - $\log(v)$ (б) для образца Si/SiC/C (цвет онлайн)

Fig. 5. Cyclic current-voltage dependences (a) at different cycling rates and dependence $\log(I)$ - $\log(v)$ (b) for the Si/SiC/C sample (color online)



Таким образом, частичная замена SiC на электроосажденный Si приводит к повышению разрядной емкости анода, при этом энергетические характеристики анода Si/C/SiC менее стабильны. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение морфологии и состава образцов после циклирования с целью выявления путей оптимизации исследуемых анодов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен подход для изготовления анодов литий-ионных источников тока на основе SiC, а также смесей C/SiC и Si/C/SiC. Предложенный подход включает карботермический синтез и позволяет исключить использование сложного оборудования и дорогих реагентов для синтеза вышеперечисленных анодов. По предложенному методу были синтезированы и аттестованы образцы C/SiC и SiC, а также изготовлен образец Si/C/SiC с добавлением

электроосажденных волокон кремния. Показано, что синтезируемый SiC представлен агрегатами волокон карбида с диаметром волокон от 0.1 до 2 мкм; смесь C/SiC представлена равномерно распределенными волокнами по матрице непрореагировавшего графита; кремний представлен волокнами произвольной формы диаметром от 0.45 до 0.55 мкм.

Было исследовано электрохимическое поведение полученных образцов анодов при

литировании/делитировании в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока. Показана принципиальная возможность использования полученных образцов в составе анода. После 100 циклов для SiC анода достигнута емкость в 180 и 138 мА·ч/г при токе заряда 0.05С и С, для анода (мас.%) 29.5С-70.5SiC – 328 мА·ч/г при токе заряда 0.2 А/г, и для анода (мас.%) 50Si-14.5С-35.5SiC – 400 мА·ч/г при токе заряда 0.5С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М. Проблемы оптимизации соотношения активных масс в электродах литийионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 2. С. 68–72. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>
2. Журавлев В. Д., Щекотин С. И., Андрюшин С. Е., Шерстобитова Е. А., Нефедова К. В., Бушкова О. В. Электрохимические характеристики и фазовый состав литиймарганцевой шпинели с избытком лития $Li_{1+x}Mn_2O_4$ // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 3. С. 157–170. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>
3. Корнев П. В., Кулова Т. Л., Кузьмина А. А., Скундин А. М., Кошель Е. С., Климова В. М. Титанат лития, допированный неодимом, как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 129–138. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-129-138>
4. Bini M., Ambrosetti M., Spada D. ZnFe₂O₄, a green and high-capacity anode material for lithium-ion batteries: A review // Applied Science. 2021. Vol. 11. Article number 11713. <https://doi.org/10.3390/app112411713>
5. Чемезов О. В., Исаков А. В., Аписаров А. П., Брежестовский М. С., Бушкова О. В., Баталов Н. Н., Зайков Ю. П., Шапкин А. П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава KCl–KF–K₂SiF₆–SiO₂ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13, № 4. С. 201–204.
6. Korchun A. V., Evshchik E. Yu., Baskakov S. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Influence of a binder on the electrochemical behaviour of Si/RGO composite as negative electrode material for Li-ion batteries // Chimica Techno Acta. 2020. Vol. 7, № 4. P. 259–268. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21>
7. Suzdaltsev A. Silicon electrodeposition for microelectronics and distributed energy: A mini-review // Electrochem. 2022. Vol. 3. P. 760–768. <https://doi.org/10.3390/electrochem3040050>
8. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Применение германия в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах (Обзор) // Электрохимия. 2021. Т. 57, № 12. С. 709–742. <https://doi.org/10.31857/S0424857021110050>
9. Chockla A. M., Klavetter K. C., Mullins C. B., Korgel B. A. Solution-grown germanium nanowire anodes for lithium-ion batteries // ACS Applied Materials & Interfaces. 2012. Vol. 4. P. 4658–4664. <https://doi.org/10.1021/am3010253>
10. Fan Z., Wang Y., Zheng S., Xu K., Wu J., Chen S., Liang J., Shi A., Wang Zh. A submicron Si@C core-shell intertwined with carbon nanowires and graphene nanosheet as a high-performance anode material for lithium ion battery // Energy Storage Materials. 2021. Vol. 39. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.005>
11. Опра Д. П., Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Соколов А. А., Подгорбунский А. Б., Курявый В. Г., Майоров В. Ю., Машталар Д. В., Устинов А. Ю. Допированный ванадием диоксид титана со структурой бронз как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов с улучшенными циклическими и мощностными характеристиками // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 1. С. 3–19. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-3-19>
12. Яковлева Е. В., Яковлев А. В., Краснов В. В., Целуйкин В. Н., Мостовой А. С., Курамина Н. Ю., Брудник С. В. Электрохимическое наноструктурирование графита для применения в химических источниках тока // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 1. С. 45–54. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>
13. Huang X. D., Zhang F., Gan X. F., Huang Q. A., Yang J. Z., Lai T., Tang W. M. Electrochemical characteristics of amorphous silicon carbide film as a lithium-ion battery anode // RSC Advance. 2018. Vol. 8. P. 5189–5169. <https://doi.org/10.1039/C7RA12463E>
14. Sun X., Shao Ch., Zhang F., Li Y., Wu Q.-H., Yang Y. SiC nanofibers as long-life lithium-ion battery

anode materials // *Frontiers in Chemistry*. 2018. Vol. 6. Article number 166. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00166>

15. Лебедев А. С., Суздальцев А. В., Фарленков А. С., Поротникова Н. М., Акашев Л. А., Вовкотруб Э. Г., Анфилогов В. Н. Карботермический синтез, свойства и структура SiC // *Неорганические материалы*. 2020. Т. 56, № 1. С. 22–29. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20010091>

16. Анфилогов В. Н., Лебедев А. С., Рыжков В. М., Блинов И. А. Карботермический синтез наноразмерного карбида кремния в автономной защитной атмосфере // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52, № 7. С. 712–717. <https://doi.org/10.1134/S0020168516070025>

17. Гевел Т. А., Жук С. И., Устинова Ю. А., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Электровыделение кремния из расплава KCl–K₂SiF₆ // *Расплавы*. 2021. № 2. С. 187–198. <https://doi.org/10.31857/S0235010621020031>

18. Trofimov A. A., Leonova A. M., Leonova N. M., Gevel T. A. Electrodeposition of silicon from molten KCl–K₂SiF₆ for lithium-ion batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. 2022. Vol. 169. Article number 020537. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4d6b>

19. Choi J.-H., Choi S., Cho J. S., Kim H.-K., Jeong S. M. Efficient synthesis of high areal capacity Si@graphite@SiC composite anode material via one-step

electro-deoxidation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 896. Article number 163010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163010>

20. Abdurakhimova R. K., Laptev M. V., Leonova N. M., Leonova A. M., Schmygalev A. S., Suzdaltsev A. V. Electroreduction of silicon from the NaI–KI–K₂SiF₆ melt for lithium-ion power sources // *Chimica Techno Acta*. 2022. Vol. 9, № 4. Article number 20229424. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.4.24>

21. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Y. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl–K₂SiF₆ melts for powerful lithium-ion batteries // *Applied Science*. 2021. Vol. 11. Article number 10927. <https://doi.org/10.3390/app112210927>

22. Jiang Y., Offer G., Jiang J., Marinescu M., Wang H. Voltage hysteresis model for silicon electrodes for lithium ion batteries, including multi-step phase transformations, crystallization and amorphization // *Journal of the Electrochemical Society*. 2020. Vol. 167. Article number 130533. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abbbba>

23. Galashev A. Y., Vorob'ev A. S. First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries // *Electrochimical Acta*. 2021. Vol. 378. Article number 138143. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138143>

REFERENCES

1. Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M. The active materials ratio in electrodes of lithium ion batteries: Optimisation problems. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 68–72 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>

2. Zhuravlev V. D., Shchekoldin S. I., Andrushin S. E., Sherstobitova E. A., Nefedova K. V., Bushkova O. V. Electrochemical characteristics and phase composition of lithium manganese oxide spinel with excess lithium Li_{1+x}Mn₂O₄. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 157–170 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>

3. Kornev P. V., Kulova T. L., Kuz'mina A. A., Skundin A. M., Koshel E. S., Klimova V. M. Neodymium-doped lithium titanate as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 129–138 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-129-138>

4. Bini M., Ambrosetti M., Spada D. ZnFe₂O₄, a green and high-capacity anode material for lithium-ion batteries: A review. *Applied Science*, 2021, vol. 11, article no. 11713. <https://doi.org/10.3390/app112411713>

5. Chemezov O. V., Isakov A. V., Apisarov A. P., Brezhnevskiy M. S., Bushkova O. V., Batalov N. N.,

Zaikov Yu. P., Shashkin A. P. Electrolytic production of silicon nanofibers from the KCl–KF–K₂SiF₆–SiO₂ melt for composite anodes of lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 201–204 (in Russian).

6. Korchun A. V., Evshchik E. Yu., Baskakov S. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Influence of a binder on the electrochemical behaviour of Si/RGO composite as negative electrode material for Li-ion batteries. *Chimica Techno Acta*, 2020, vol. 7, no. 4, pp. 259–268. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21>

7. Suzdaltsev A. Silicon electrodeposition for microelectronics and distributed energy: A mini-review. *Electrochem.*, 2022, vol. 3, pp. 760–768. <https://doi.org/10.3390/electrochem3040050>

8. Kulova T. L., Skundin A. M. Germanium in lithium-ion and sodium-ion batteries (A review). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2022, vol. 57, pp. 1105–1137. <https://doi.org/10.1134/S1023193521110057>

9. Chockla A. M., Klavetter K. C., Mullins C. B., Korgel B. A. Solution-grown germanium nanowire anodes for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, vol. 4, pp. 4658–4664. <https://doi.org/10.1021/am3010253>

10. Fan Z., Wang Y., Zheng S., Xu K., Wu J., Chen S., Liang J., Shi A., Wang Zh. A submicron Si@C core-shell intertwined with carbon nanowires and graphene nanosheet as a high-performance anode material for lithium ion battery. *Energy Storage Materials*, 2021, vol. 39, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.005>
11. Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Sokolov A. A., Podgorbunsky A. B., Kuryavyi V. G., Mayorov V. Yu., Mashtalyar D. V., Ustinov A. Yu. Vanadium-doped bronze titanium dioxide as anode material for lithium-ion batteries with enhanced cycleability and rate performance. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 3–19 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-3-19>
12. Yakovleva E. V., Yakovlev A. V., Krasnov V. V., Tseluikin V. N., Mostovoy A. S., Kuramina N. Y., Brudnik S. V. Electrochemical nanostructuring of graphite for application in chemical current sources. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 45–54 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>
13. Huang X. D., Zhang F., Gan X. F., Huang Q. A., Yang J. Z., Lai T., Tang W. M. Electrochemical characteristics of amorphous silicon carbide film as a lithium-ion battery anode. *RSC Advance*, 2018, vol. 8, pp. 5189–5169. <https://doi.org/10.1039/C7RA12463E>
14. Sun X., Shao Ch., Zhang F., Li Y., Wu Q.-H., Yang Y. SiC nanofibers as long-life lithium-ion battery anode materials. *Frontiers in Chemistry*, 2018, vol. 6, article no. 166. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00166>
15. Lebedev A. S., Suzdaltsev A. V., Anfilogov V. N., Farlenkov A. S., Porotnikova N. M., Vovkotrub E. G., Akashev L. A. Carbothermal synthesis, properties, and structure of ultrafine SiC fibers. *Inorganic Materials*, 2020, vol. 56, pp. 20–27. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010094>
16. Anfilogov V. N., Lebedev A. S., Ryzhkov V. M., Blinov I. A. Carbothermal synthesis of nanoparticulate silicon carbide in a self-contained protective atmosphere. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, pp. 655–660. <https://doi.org/10.1134/S0020168516070025>
17. Gevel T. A., Zhuk S. I., Ustinova Yu. A., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Silicon electroreduction from the KCl–K₂SiF₆ melt. *Raspilavy*, 2021, no. 2, pp. 187–198 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0235010621020031>
18. Trofimov A. A., Leonova A. M., Leonova N. M., Gevel T. A. Electrodeposition of silicon from molten KCl–K₂SiF₆ for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, vol. 169, article no. 020537. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4d6b>
19. Choi J.-H., Choi S., Cho J. S., Kim H.-K., Jeong S. M. Efficient synthesis of high areal capacity Si@graphite@SiC composite anode material via one-step electro-deoxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 896, article no. 163010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163010>
20. Abdurakhimova R. K., Laptev M. V., Leonova N. M., Leonova A. M., Schmygalev A. S., Suzdaltsev A. V. Electroreduction of silicon from the Na–KI–K₂SiF₆ melt for lithium-ion power sources. *Chimica Techno Acta*, 2022, vol. 9, no. 4, article no. 20229424. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.4.24>
21. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Y. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl–K₂SiF₆ melts for powerful lithium-ion batteries. *Applied Science*, 2021, vol. 11, article no. 10927. <https://doi.org/10.3390/app112210927>
22. Jiang Y., Offer G., Jiang J., Marinescu M., Wang H. Voltage hysteresis model for silicon electrodes for lithium ion batteries, including multi-step phase transformations, crystallization and amorphization. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, article no. 130533. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abbbba>
23. Galashev A. Y., Vorob'ev A. S. First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries. *Electrochimical Acta*, 2021, vol. 378, article no. 138143. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138143>

Поступила в редакцию 20.01.2023; одобрена после рецензирования 06.02.2023; принята к публикации 15.03.2023
The article was submitted 20.01.2023; approved after reviewing 06.02.2023; accepted for publication 15.03.2023

ХРОНИКА

Международная специализированная выставка «Автономные источники тока – 2023»

Дата проведения: 10–12 апреля 2023

Место проведения: г. Москва, ул. Новый Арбат, д. 36, фойе БКЗ здания Правительства Москвы.

Время работы выставки:

10–11 апреля 2023 10.00–17.00

12 апреля 2023 10.00–12.00

Организатор: Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»

Тематические разделы:

- Свинцово-кислотные стартерные, тяговые и стационарные аккумуляторы
 - Щелочные аккумуляторы всех типов
 - Литиевые источники тока, гальванические элементы и батареи
 - Системы электрохимического накопления электрической энергии
 - Технологическое и диагностическое оборудование, материалы и комплектующие изделия для производства источников тока, оборудование для вторичной переработки аккумуляторов
 - Зарядные устройства и различные аксессуары для аккумуляторов

Выставка «Автономные источники тока» – это ежегодный специализированный форум отечественных и мировых производителей источников тока, технологического оборудования, материалов и компонентов для их производства.

Деловая программа:

10 апреля 2023

Научно-практическая конференция «Производство свинцово-кислотных аккумуляторов в России.

Проблемы, задачи, инновации»

11 апреля 2023

Научно-практическая конференция «Российский рынок систем электрохимического накопления электрической энергии и батарейных систем электротранспорта. Проблемы и перспективы»

Тематика конференции:

В центре внимания стоят вопросы разработки литий-ионных аккумуляторов и материалов для их производства, промышленного изготовления литий-ионных аккумуляторов и батарей, а также вопросы, связанные с эксплуатацией, безопасностью и концом жизненного цикла (включая вопросы утилизации) батарейных систем электромобилей и систем накопления

электрической энергии широкого спектра функций. Особый акцент сделан на потенциальных сегментах их применения в экономике Российской Федерации.

В работе конференции примут участие ведущие российские ученые и специалисты фундаментальной и отраслевой науки и непосредственно российских производственных предприятий, а также руководители ведущих компаний, занимающихся практическими и нормотворческими вопросами в рассматриваемом направлении, представители Федеральных органов исполнительной власти, в чью зону ответственности входит данное направление.

Контактная информация:

e-mail: expo2023@rusbat.com

<https://www.rusbat-expo.com/>



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

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

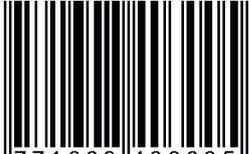
Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г. Повторно перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций в связи с изменением состава учредителей — свидетельство серия 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). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе (energetica.sgu.ru)

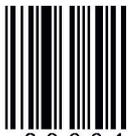
Подписано в печать 21.03.23. Подписано в свет 31.03.23. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 6.3 (6.75). Тираж 100. Заказ 14-Т.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 3 0 0 1