

УДК 546.56

НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ С БУСОФИТОВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ТИТАНОМ

В. Г. Гоффман^{1,2✉}, **В. В. Слепцов**², **А. В. Гороховский**^{1,2}, **Н. В. Горшков**¹, **Н. Н. Ковыньёва**¹,
А. В. Севрюгин¹, **М. А. Викулова**¹, **А. М. Байняшев**¹, **А. Д. Макарова**¹, **Ч. Зо Лвин**²

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

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

✉ E-mail: vgoff@rambler.ru

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

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

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

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

Energy Storage with Titanium Modified Busopytic Electrodes

Vladimir G. Goffman^{1,2}, Scopus Author ID: 6505761805, vgoff@mail.ru
Vladimir V. Sleptsov², <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>, 08fraktal@inbox.ru
Alexander V. Gorokhovskiy^{1,2}, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>, algo54@mail.ru
Nikolai V. Gorshkov¹, <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>, navigator03@rambler.ru
Natalya N. Kovyneva¹, <https://orcid.org/0000-0002-8866-6127>, k.natasha_86@bk.ru
Aleksandr V. Sevryugin¹, <https://orcid.org/0000-0001-8916-6741>, vsevalord@mail.ru
Mariya A. Vikulova¹, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>, vikulovama@yandex.ru
Alexey M. Bainyashov¹, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>, ambal281191@gmail.com
Anna D. Makarova¹, <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>, gnmak@mail.ru
Kyaw Zaw Lwin², <https://orcid.org/0000-0001-9540-4347>, kyawzawlwin12390@gmail.com

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

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

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

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

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

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

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

ВВЕДЕНИЕ

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

На наш взгляд, применение рулонных технологий при изготовлении электродных материалов, их модификации и обработке, а также в процессе изготовления самих накопителей энергии является перспективным с коммерческой и технологической точек зрения. Для рулонной технологии изготовления электродов подходит «сравнительно новый» в электрохимической технологии тканый графитовый материал, названный «бусофит» [1–3]. В настоящей работе в качестве материала для электродов электролитических ячеек макетных НЭ использована ткань типа Бусофит ТМ-04 на основе углеродных волокон, которая имеет высокие значения эффективной площади поверхности. С целью снижения электрического сопротивления и увеличения ёмкостных характеристик волокно ткани модифицировали в вакууме методом магнетронного распыления титановой мишени. При дальнейшей обработке титановая плёнка на поверхности волокон бусофита может окисляться до диоксида титана (TiO_2) [4–8]. Также возможна дополнительная обработка получаемой модифицированной титаном бусофитовой ленты в растворах кислот и щелочей для образования тонкого (толщиной от десятков до сотен нанометров) диэлектрического слоя с высокой диэлектрической проницаемостью, который позволит в дальнейшем увеличить рабочее напряжение на конденсаторных структу-

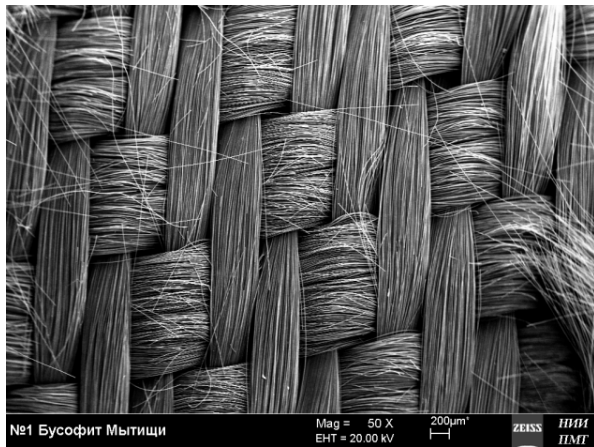
рах. Применение углеродной ткани в качестве электродного материала позволит также использовать её основное механическое свойство – гибкость. Гибкую ленту можно непрерывно и легко перемещать в технологической цепочке при напылении на её поверхность титана, перемещать из ванны в ванну при её модификации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

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

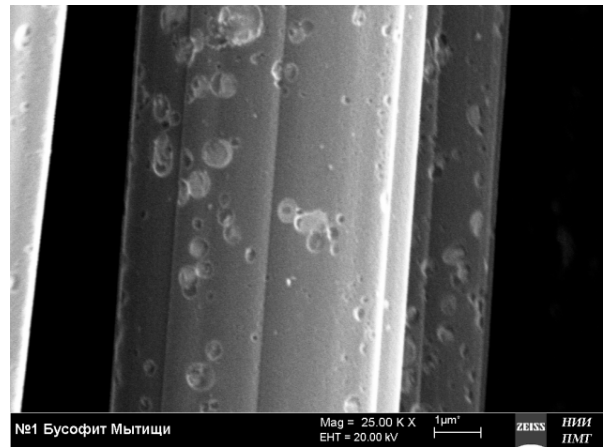
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали углеродную ткань Бусофит ТМ-04 производства ОАО «Светлогорск Химволокно» (г. Светлогорск, Республика Беларусь). Бусофит изготавливался на основе ткани из вискозной технической нити путем карбонизации и последующей активации (ТУ РБ 00204056-108-95). Он находит широкое применение как углеволокнистый сорбент и активированный углеволок. Толщина такого материала 0.2–1.5 мм, удельная поверхность по ВЕТ составляет 550–800 м²/г. Текстильная структура представляет собой довольно рыхлую ткань (рис. 1, а, б) с поверхностной плотностью 790 г/м².

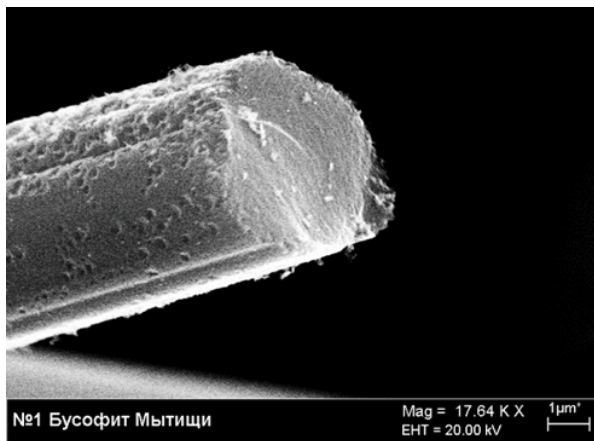
Модификация бусофита проводилась способом вакуумного напыления титана с помощью магнетронных источников при давлении $8 \cdot 10^{-2}$ – 10^{-4} мм рт. ст. и конденсации его паров на углеродную тканевую ленту на базе «Московского авиационного института (Национального исследовательского университета)»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



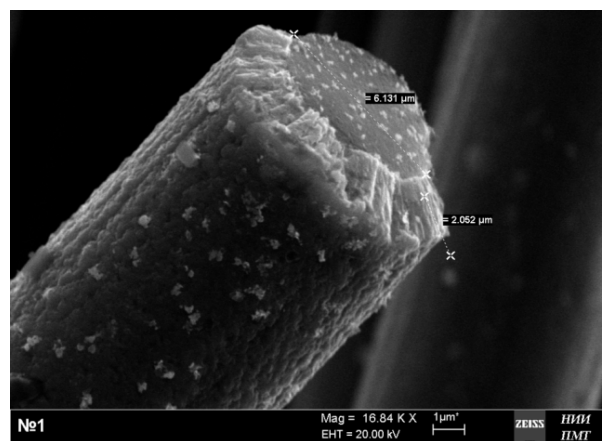
a/a



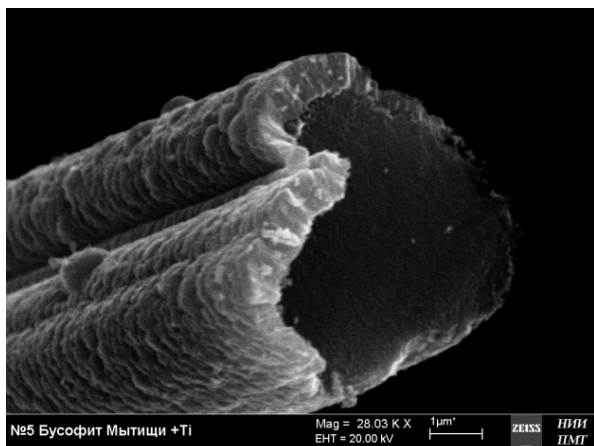
б/б



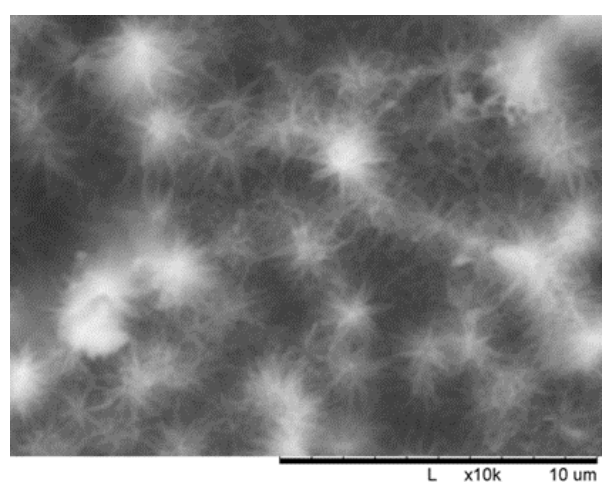
в/с



г/д



д/е



е/ф

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

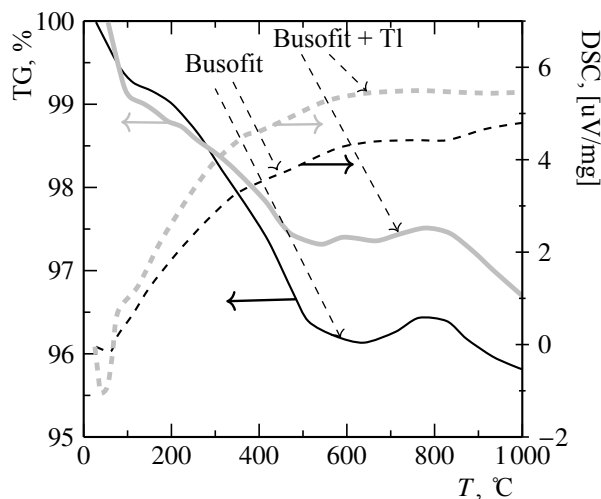


Рис. 2. Термограмма бусофита исходного и модифицированного титаном

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

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

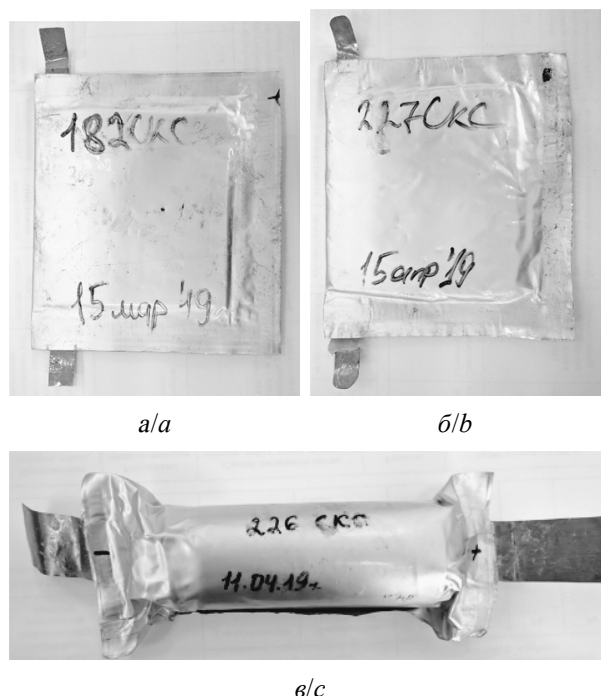


Рис. 3. Макетные НЭ, выполненные по планарной (а, б) и рулонной (в) технологиям

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

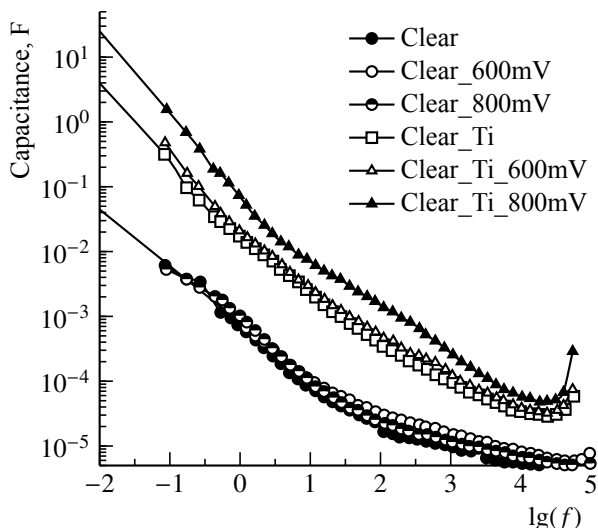


Рис. 4. Частотная зависимость удельной ёмкости однослойного макетного НЭ, выполненного на чистом и модифицированном бусофите, при разных напряжениях смещения DC

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

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

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

Таблица 1 / Table 1

Параметры лабораторной ячейки накопителя энергии при разряде на фиксированную нагрузку

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

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

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

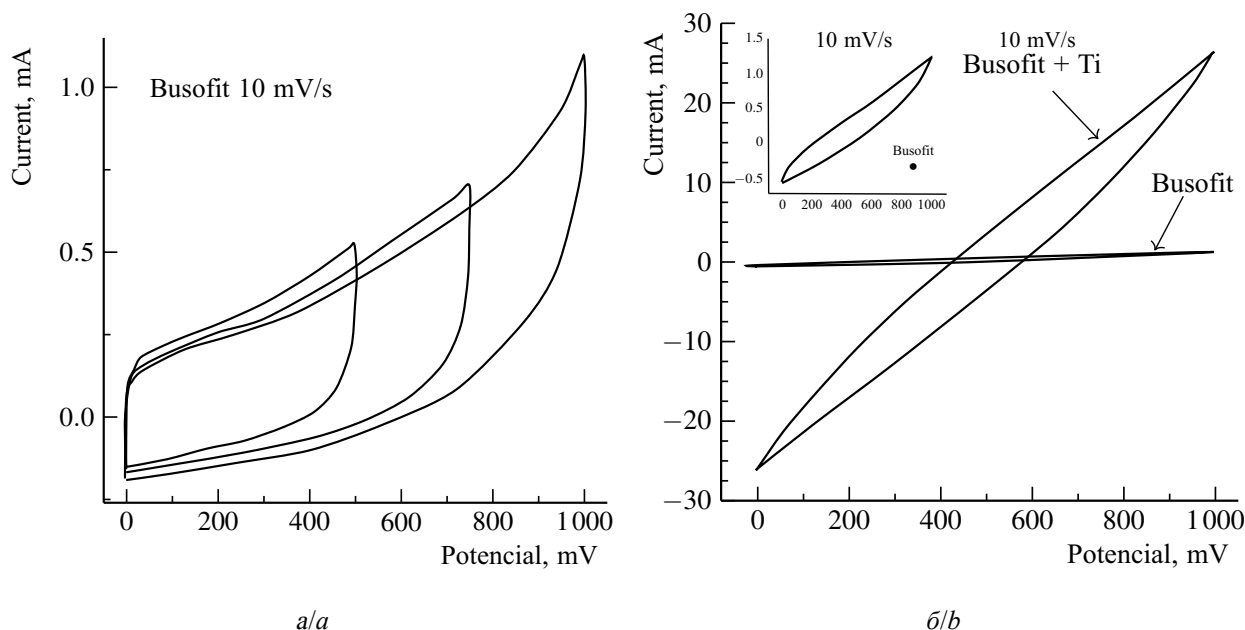


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы симметричных ячеек с исходным бусофитом (а) и бусофитом, модифицированным титаном (б). Скорость развертки 10 мВ/с, максимальное напряжение 1 В

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

водного электролита и протеканием фарадеевских процессов.

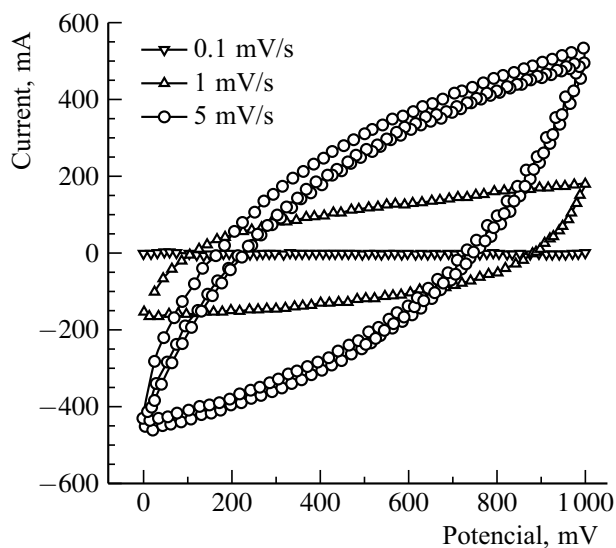
Анализ формы циклических вольтамперограмм ячейки с исходным бусофитом и бусофитом, модифицированным титаном (рис. 5, б), снятых при скорости развертки потенциала 10 мВ/с показывает существенное увеличение ёмкости ячейки с модифицированным бусофитом. На вставке рис. 5, б представлена в увеличенном виде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

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

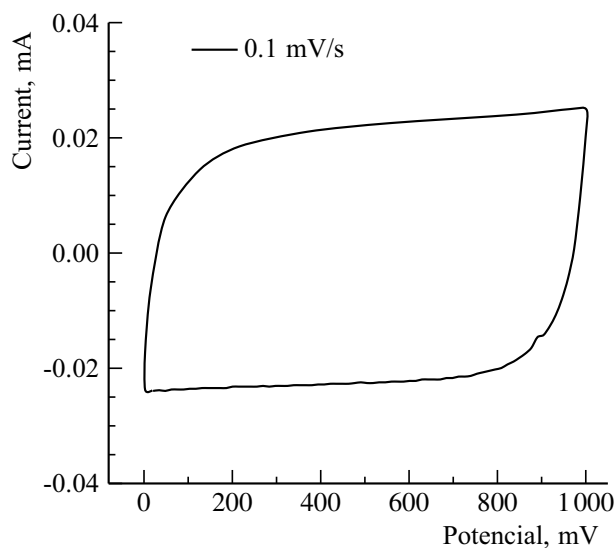
поверхность титановой пленки становится более активной за счёт образования поверхностных функциональных групп, в которых титан может принимать переменную валентность, в том числе находится в виде диоксида титана TiO_2 . Это приводит к увеличению эффективной поверхности и её активации, что способствует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

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

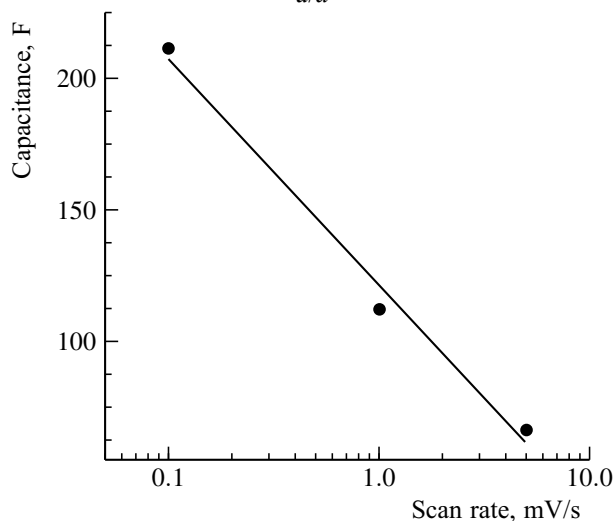
Далее были проанализированы вольтамперные и вольт-фарадные циклические



a/a



b/b



c/c

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

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

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

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

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

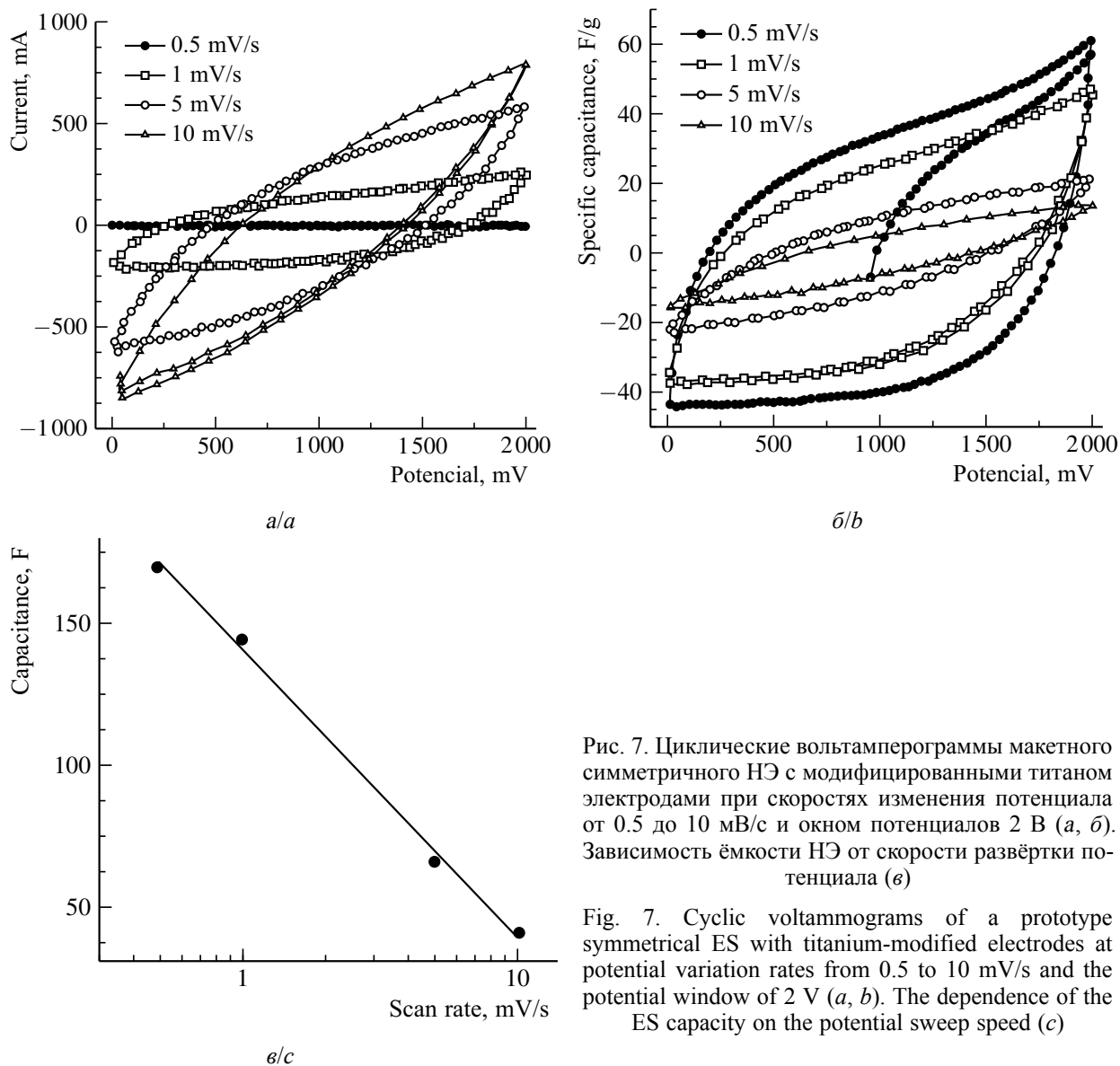


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы макетного симметричного НЭ с модифицированными титаном электродами при скоростях изменения потенциала от 0.5 до 10 мВ/с и окном потенциалов 2 В (а, б). Зависимость ёмкости НЭ от скорости развёртки потенциала (в)

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

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

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

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

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

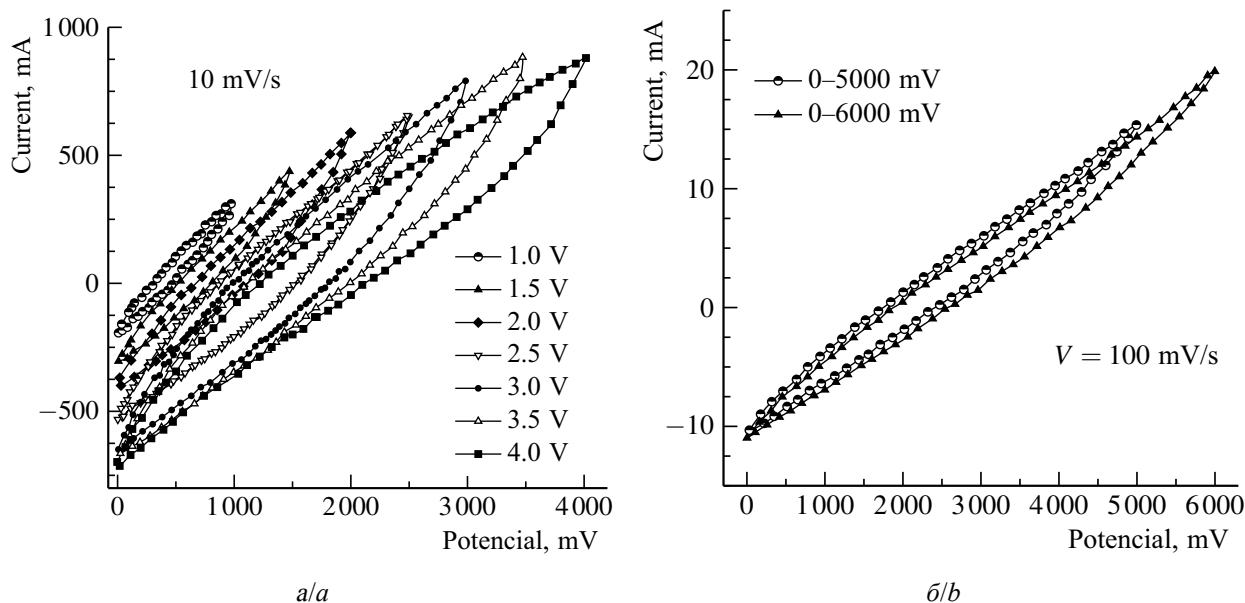


Рис. 8. Циклическая вольтамперограмма (скорость изменения потенциала 10 и 100 мВ/с) симметричного НЭ с модифицированными титановыми электродами в области потенциалов, В: а – от 0 до 4; б – от 0 до 6

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

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

Таблица 2 / Table 2

Параметры эквивалентной схемы накопителей энергии

The parameters of the equivalent circuit of energy storage

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

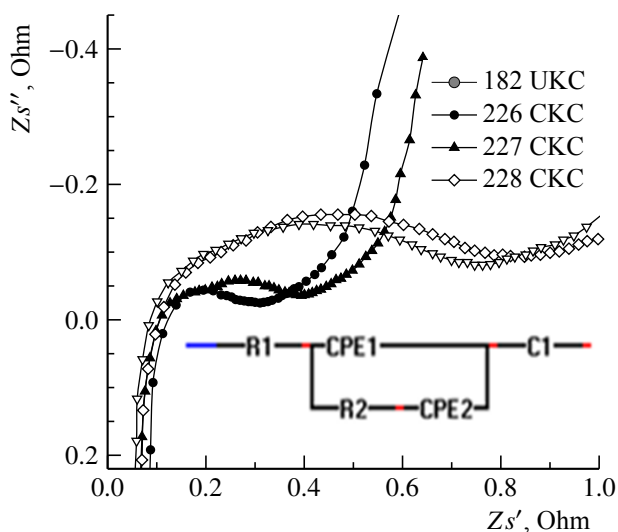


Рис.9. Годографы импеданса накопителей энергии и эквивалентная схема

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

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

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

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

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ACKNOWLEDGEMENTS

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

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

6. Vehkamaki M., Hatanpaa T., Ritala M., Leskela M., Vayrynen S., Rauhala E. Atomic layer deposition of BaTiO₃ thin films – effect of barium hydroxide formation // *Chemical Vapor Deposition*. 2007. Vol. 13, № 5. P. 239–246. DOI: <https://doi.org/10.1002/cvde.200606538>

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

8. Vehkamaki M., Hatanpaa T., Hanninen T., Ritala M., Leskela M. Growth of SrTiO₃ and BaTiO₃ thin films by atomic layer deposition // *Electrochemical and Solid State Letters*. 1999. Vol. 2, № 10. P. 504–506. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1390884>

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

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

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

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

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

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

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

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

REFERENCES

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

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

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

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

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

6. Vehkamaki M., Hatanpaa T., Ritala M., Leskela M., Vayrynen S., Rauhala E. Atomic layer deposition of BaTiO₃ thin films – Effect of barium hydroxide formation. *Chemical Vapor Deposition*, 2007, vol. 13, no. 5, pp. 239–246. DOI: <https://doi.org/10.1002/cvde.200606538>.

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

8. Vehkamaki M., Hatanpaa T., Hanninen T., Ritala M., Leskela M. Growth of SrTiO₃ and BaTiO₃ thin films by atomic layer deposition. *Electrochemical and Solid State Letters*, 1999, vol. 2, no. 10, pp. 504–506. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1390884>

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Библиографическое описание статьи

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

For citation

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