

Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 2. С. 98–110

Electrochemical Energetics, 2026, vol. 26, no. 2, pp. 98–110

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-2-98-110>, EDN: YQRDFP

Научная статья

УДК 541.13:546

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ВОЛЬТАМПЕРОГРАММ ПОЛНОСТЬЮ ТВЁРДОТЕЛЬНЫХ МОДЕЛЬНЫХ ЯЧЕЕК НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ

**В. Г. Гоффман[✉], А. В. Гороховский, А. Д. Макарова, Н. В. Горшков,
С. Т. Сулхаев, Д. Д. Завитаева, Н. О. Морозова**

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

Гоффман Владимир Георгиевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и химической технологии материалов, vgoff@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

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

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

Горшков Николай Вячеславович, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов, navigator03@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>

Сулхаев Самир Тариелович, студент, samir898877.s@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-8020-1214>

Завитаева Дарья Дмитриевна, аспирант, dasazavitaeva@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-5031-4727>

Морозова Наталья Олеговна, кандидат химических наук, инженер-исследователь, dlg2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1470-0011>

Аннотация. Проведен сравнительный анализ циклических вольтамперограмм полностью твердотельных макетных конденсаторных ячеек на основе полититаната калия. Основная часть измерений выполнена при 25°C; образец на основе полититаната калия с добавкой 10 мас.% фосфорно-вольфрамовой кислоты исследован при 0°C с последующей оценкой параметров при 25°C по аррениусовской температурной поправке. Основное внимание уделено сопоставлению интегральных емкостных характеристик, устойчивости отклика при изменении скорости развертки, а также механизмов накопления заряда, определенных с использованием методов Dunn и Trasatti. Дополнительно рассмотрены анодная и катодная составляющие емкости как показатели обратимости, симметрии ветвей и степени кинетической неэквивалентности процессов накопления и высвобождения заряда. Показано, что сравнительное использование суммарной емкости, поверхностно-контролируемого и диффузионно-лимитированного вкладов, внешнего и внутреннего заряда, а также отношения C_a/C_c позволяет выделить наиболее перспективные конфигурации полностью твердотельных ячеек и установить, какие из образцов обеспечивают максимальный емкостный отклик, а какие – более высокую скоростную устойчивость и обратимость.

Ключевые слова: полититанат калия, циклическая вольтамперометрия, полностью твердотельные ячейки, методы Dunn и Trasatti, анодная и катодная емкость, графит, КОН, псевдоемкость, электродная асимметрия

Для цитирования: Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Макарова А. Д., Горшков Н. В., Сулхаев С. Т., Завитаева Д. Д., Морозова Н. О. Сравнительный анализ циклических вольтамперограмм полностью твердотельных модельных ячеек на основе полититаната калия // Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 2. С. 98–110. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-2-98-110>, EDN: YQRDFP

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

Article

Comparative cyclic voltammetry analysis of all-solid-state mock-up cells based on potassium polytitanate

**V. G. Goffman[✉], A. V. Gorokhovskiy, A. D. Makarova, N. V. Gorshkov, S. T. Sulkhayev,
D. D. Zavitaeva, N. O. Morozova**

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

Vladimir G. Goffman, vgoff@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>
Alexander V. Gorokhovskiy, algo54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>
Anna D. Makarova, gnmak@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>
Nikolai V. Gorshkov, navigator03@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>
Samir T. Sulkhayev, samir898877.s@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-8020-1214>
Daria D. Zavitaeva, dasazavitaeva@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-5031-4727>
Natalia O. Morozova, dlg2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1470-0011>

Abstract. The work presents a comparative cyclic voltammetry analysis of all-solid-state mock-up cells based on potassium polytitanate. Most measurements were carried out at 25°C. Potassium polytitanate sample with 10 wt.% of phosphotungstic acid was studied at 0°C, followed by the Arrhenius estimate of its characteristics at 25°C. The study focuses on comparing integral capacitive characteristics, response stability at different scan rates and charge storage mechanisms determined using the Dunn and Trasatti methods. Additionally, the anodic and cathodic contributions to capacitance as indicators of reversibility, branch symmetry and kinetic non-equivalence between charge accumulation and release are examined. The combined use of total capacitance, surface-controlled and diffusion-limited contributions, outer and inner charge and C_a/C_c ratio makes it possible to identify the most promising all-solid-state cell configurations as well as to determine the samples which provide the best capacitance response and those with a higher rate stability and reversibility.

Keywords: potassium polytitanate, cyclic voltammetry, fully solid-state cells, Dunn and Trasatti methods, anode and cathode capacitance, graphite, KOH, pseudocapacitance, electrode asymmetry

For citation: Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Makarova A. D., Gorshkov N. V., Sulkhayev S. T., Zavitaeva D. D., Morozova N. O. Comparative cyclic voltammetry analysis of all-solid-state mock-up cells based on potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 2, pp. 98–110 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-2-98-110>, EDN: YQRDFP

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

ВВЕДЕНИЕ

Полностью твердотельные электрохимические макетные ячейки на основе протонпроводящих и смешанно-проводящих оксидных и оксидно-углеродных систем представляют в наше время несомненный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Для таких материалов ключевым вопросом является не только достижение высокой интегральной емкости, но и понимание того, каким образом реализуется накопление заряда в твердофазной системе, где одновременно действуют межфазная поляризация, электронная проводимость углеродного компонента, локальная ионная подвижность и кинетические ограничения внутри объема электрода.

Циклическая вольтамперометрия остается одним из наиболее информативных методов для первичной и сравнительной диагностики механизмов накопления заряда в электрохимических системах. Однако простого сопоставления площади CV-петли недостаточно для строгой физической интерпретации. В современной литературе

подчеркивается необходимость совместного использования интегральных характеристик, анализа зависимости тока от скорости развертки, а также методов, позволяющих разделять быстро реализуемые и медленные составляющие электрохимического отклика. Именно такой подход особенно важен для материалов, находящихся на границе между идеальным двойнослойным накоплением, поверхностными псевдоемкостными процессами и более медленными диффузионно-ограниченными стадиями [1–4].

Цель настоящей работы – провести сравнительный анализ CV-данных для серии полностью твердотельных макетных ячеек на основе полититаната калия (ПТК) при комнатной температуре ($\approx 25^\circ\text{C}$) и показать, как меняются емкостные свойства при переходе от образца к образцу. Особое внимание уделено трем взаимодополняющим аспектам: 1) абсолютному уровню поверхностной и объемной удельной емкости; 2) соотношению поверхностно-контролируемого и диффузионно-лимитированного вкладов по методу Dunn [1, 3, 5, 6], а также внешнего и внутреннего заряда по методу Trasatti [4];

3) симметрии анодной и катодной ветвей как показателю обратимости и межфазной кинетической сбалансированности.

Метод Dunn основан на анализе зависимости тока в фиксированной точке потенциала от скорости развертки и позволяет формально разделить токовый отклик на быстро реализуемую поверхностно-контролируемую и более медленную диффузионно-релаксационную составляющие. Это позволяет количественно оценить поведение электрохимической системы в ходе процессов заряда и разряда и понять механизм электродных процессов. Простота метода в сочетании с его применимостью к широкому спектру систем сделала его фундаментальным инструментом в исследованиях суперконденсаторов.

В отличие от типовых работ по жидкофазным суперконденсаторным системам, в настоящем исследовании объектами сравнения являются полностью твердотельные макетные ячейки, в которых как активная матрица, так и щелочной компонент находятся в твердом состоянии. Поэтому получаемые закономерности следует интерпретировать не только как следствие различий суммарной емкости, но и как отражение различной степени доступности активных областей, релаксации контактов и неэквивалентности прямой и обратной зарядно-разрядных полуветвей [2, 7, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали компактированные образцы чистого и модифицированного ПТК диаметром 12 и 8 мм, а также электродные композиты на основе полититаната калия [9]. Для нанесения электродов применяли графитовую и никелевую пасты; в ряде случаев использовали композитные электроды на основе ПТК, КОН, графита и TiH_2 . Электродные массы изготавливали путем растирания необходимых количеств прекурсоров в агатовой ступке. При этом использовали порошки ПТК марки ПТК-4 по ТУ 2146-02196961827-2009,

КОН по ГОСТ 24363-80 и графит по ГОСТ 5279-74.

Циклические вольтамперограммы обрабатывали по последнему полному циклу. Анодный и катодный заряды рассчитывали интегрированием соответствующих ветвей CV-кривой. Для серии ПТК с электродом состава 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит дополнительно была рассчитана удельная массовая емкость $C_{sp} = C_{avg}/m$ при массе электрода 0.02 г. При наличии необходимого набора скоростей выполняли Dunn- и Trasatti-анализы. Для серий, содержащих только одну или две скорости развертки, эти методы использовались ограниченно: Dunn-анализ по двум скоростям рассматривался как формальная диагностическая оценка, а Trasatti-анализ в таких случаях не использовался для строгого количественного разделения заряда.

Циклические вольтамперограммы регистрировали в одинаковой потенциометрической схеме для всех исследованных образцов с помощью импедансметра-потенциостата Novocontrol Alpha AN (Германия). Для последующего сравнения использовали данные при одинаковых скоростях развертки, которые в экспериментах выбирались из ряда: 0.5; 1, 5, 10, 50 мВ/с, а при анализе циклической устойчивости – последовательные циклы, зарегистрированные в одном и том же потенциометрическом окне.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ

Интегральную емкость определяли по площади циклической вольтамперометрической петли по стандартному соотношению

$$C = \frac{1}{2v \cdot \Delta E} \cdot \oint |I| dE,$$

где v – скорость развертки потенциала, ΔE – ширина потенциометрического окна, I – ток. Далее рассчитывали поверхностную и объемную удельные емкости. В дальнейшем величину C_{avg}/S , выраженную в $\Phi/\text{см}^2$, $\text{мФ}/\text{см}^2$ или $\text{мкФ}/\text{см}^2$, обозначали как удельную поверхностную емкость. При норми-

ровке на массу электрода использовали термин удельная массовая емкость C_{sp} , Ф/г.

Для раздельной оценки направленных вкладов определяли анодный и катодный заряды на основе интегрирования положительного и отрицательного тока: $Q_a = \int I dt$ и $Q_c = \int |I_-| dt$, после чего рассчитывали анодную и катодную емкости $C_a = Q_a/\Delta E$ и $C_c = Q_c/\Delta E$. Отношение емкостей C_a/C_c использовали как интегральную характеристику симметрии ветвей и степени обратимости.

Кинетический анализ выполняли по методу Dunn, согласно которому ток в фиксированной точке потенциала представляют как сумму двух вкладов: $i(V) = k_1 \cdot v + k_2 \cdot v^{0.5}$. Член $k_1 \cdot v$ соответствует быстро реализуемому поверхностно-контролируемому вкладу, тогда как член $k_2 \cdot v^{0.5}$ отражает медленные процессы, ограниченные диффузией и внутренней релаксацией. Такой подход широко используют для сопоставления поверхностно-контролируемого и диффузионно-лимитированного вкладов, однако в интерпретации результатов важно не смешивать это разделение с прямым отождествлением емкости двойного слоя (EDLC) и псевдоемкости [1, 3–5].

Дополнительно применяли метод Trasatti, позволяющий разделить суммарный заряд на внешнюю, быстро реализуемую составляющую и внутреннюю, более медленную составляющую, связанную с труднодоступными областями электрода. Согласно модели, общий заряд складывается из двух компонентов: 1) заряд, накапливаемый на внешней (легкодоступной) поверхности электрода (q), который не зависит от времени и сохраняется даже при высоких скоростях сканирования; 2) заряд, связанный с диффузионно-контролируемыми процессами на внутренней поверхности пор или в объеме материала (q_i), который вносит вклад только при низких скоростях. Поэтому зависимость измеряемого заряда от скорости сканирования описывается уравнением: $q(v) = q_o + k \cdot v^{-0.5}$, где k – эмпирический параметр, характеризующий вклад медленно

доступной составляющей заряда. Для полностью твердотельных ячеек такое разложение особенно информативно, поскольку позволяет оценивать не только удельную емкость, но и глубину вовлечения активного объема и степень ограничения со стороны внутреннего переноса заряда [4, 10]. Для определения q_o и q_T строили две зависимости: q от $v^{-0.5}$ и q^{-1} от $v^{0.5}$. Экстраполяция первой зависимости при стремлении $v^{-1/2}$ к нулю позволяла оценить внешний быстро доступный заряд q_o , а экстраполяция второй зависимости $v^{0.5}$ к нулю – полный заряд q_T .

Оценочный эффективный диффузионно-релаксационный параметр рассчитывали по характерному времени прохождения окна потенциалов: $D_{\text{eff}} \approx L^2/(\pi^2 t)$, где L – толщина образца, t – характерное время прохождения окна потенциалов $t \approx \Delta E/v$. Эта величина не рассматривалась как истинный коэффициент химической диффузии, а использовалась только как характеристика временного масштаба медленной поляризационно-релаксационной составляющей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение емкостных характеристик исследованных макетных ячеек с чистым и модифицированным ПТК, а также с электродами разного типа приведено в таблице. Для каждого образца рассчитывали анодный заряд Q_a , катодный заряд Q_c , среднюю полную емкость C_{avg} , удельную поверхностную емкость C_{avg}/S , а также, где это было возможно, удельную массовую емкость. Такой подход позволяет сравнивать материалы не только по форме CV-кривой, но и по интегральной емкости, определяемой количеством заряда, вовлекаемого в процесс поляризации.

Общей особенностью всех исследованных систем является отсутствие узких, хорошо выраженных обратимых анодных и катодных пиков (рис. 1). Поэтому наблюдаемый CV-отклик нельзя рассматривать как классический редокс-процесс с однозначным фарадеевским механизмом. Напротив,

Сводные интегральные параметры исследованных ячеек
Table. Summary integral parameters of the studied cells

Образец / Sample	Электрод / Electrode	Условия измерения / Measurement conditions	Q_a , Кл / С	Q_c , Кл / С	C_{avg}/S , мкФ/см ² / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	I_{max} , мкА / μA
ПТК № 1	Графитовая паста	Окно 0.5 В; 0.5 мВ/с	–	–	0.516	–
ПТК № 7	Графитовая паста	Окно 0.5 В; 0.5 мВ/с	–	–	0.039	–
ПТК обр. № 1	80% ПТК + 2% КОН + + 18% графит	5 мВ/с	0.817	0.765	711000	8700
ПТК обр. № 2	80% ПТК + 2% КОН + + 18% графит	5 мВ/с	0.513	0.477	444000	5460
ПТК	75% ПТК + 10% КОН + + 15% графит	5 мВ/с	0.0981	0.0918	84700	1100
ПТК	80% ПТК + 15% КОН + + 5% графит	1 мВ/с	0.1181	0.1212	118900	182
ПТК	80% ПТК + 20% TiH ₂	Окно 0–1 В; 1 мВ/с	2.55E-04	1.77E-04	192	0.701
ПТК + 10% ФВК	Графитовая паста	0°C; Фактическая скорость 4.96 мВ/с	4.66E-04	3.75E-04	288	5.43
ПТК + 20% TiH ₂	Никелевая паста	10 мВ/с	2.29E-07	1.22E-07	0.121	0.00442

форма кривых и зависимость заряда от скорости развертки указывают на смешанный поляризационно-релаксационный характер накопления заряда, включающий межфазную поляризацию, двойнослойный вклад, внутреннее ионное перераспределение и релаксацию заряда в объеме компактированного материала.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что наибольший зарядовый и емкостный отклик проявляют ячейки с композитными электродами, состоящими из 80% ПТК, 2% КОН и 18% графита (обр. № 1, 2). Для образца № 1 при 5 мВ/с удельная емкость достигает 0.71 Ф/см², а максимальный ток составляет 8.70 мА. Для образца № 2 того же состава значения ниже, но также остаются высокими: 0.44 Ф/см² и 5.46 мА соответственно. Различие между двумя образцами одного состава показывает, что для таких композиционных материалов, по-видимому, важна не только номинальная рецептура, но и микроструктурные факто-

ры: распределение графита, качество межзеренных контактов, связность электронной проводящей сетки, плотность прессования и состояние межфазной границы электрод/материал.

Следующей по величине отклика являлась ячейка с электродом состава 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит. Его удельная емкость при скорости развертки потенциала 1 мВ/с составляет 0.12 Ф/см² (рис. 2), что ниже, чем у ячейки с электродом состава 80% ПТК + 2% КОН + 18% графит, но существенно выше, чем у чистого ПТК и ячейки Ni/80% ПТК + 20% TiH₂/Ni. При массе электрода 0.02 г удельная электродная емкость составляет 2.99 Ф/г при 1 мВ/с, 1.91 Ф/г при 5 мВ/с, 1.37 Ф/г при 10 мВ/с и 0.64 Ф/г при 50 мВ/с. Снижение удельной емкости с ростом скорости развертки указывает на кинетическое ограничение процесса накопления заряда.

Чистый ПТК с графитовыми электродами характеризуется существенно меньшей

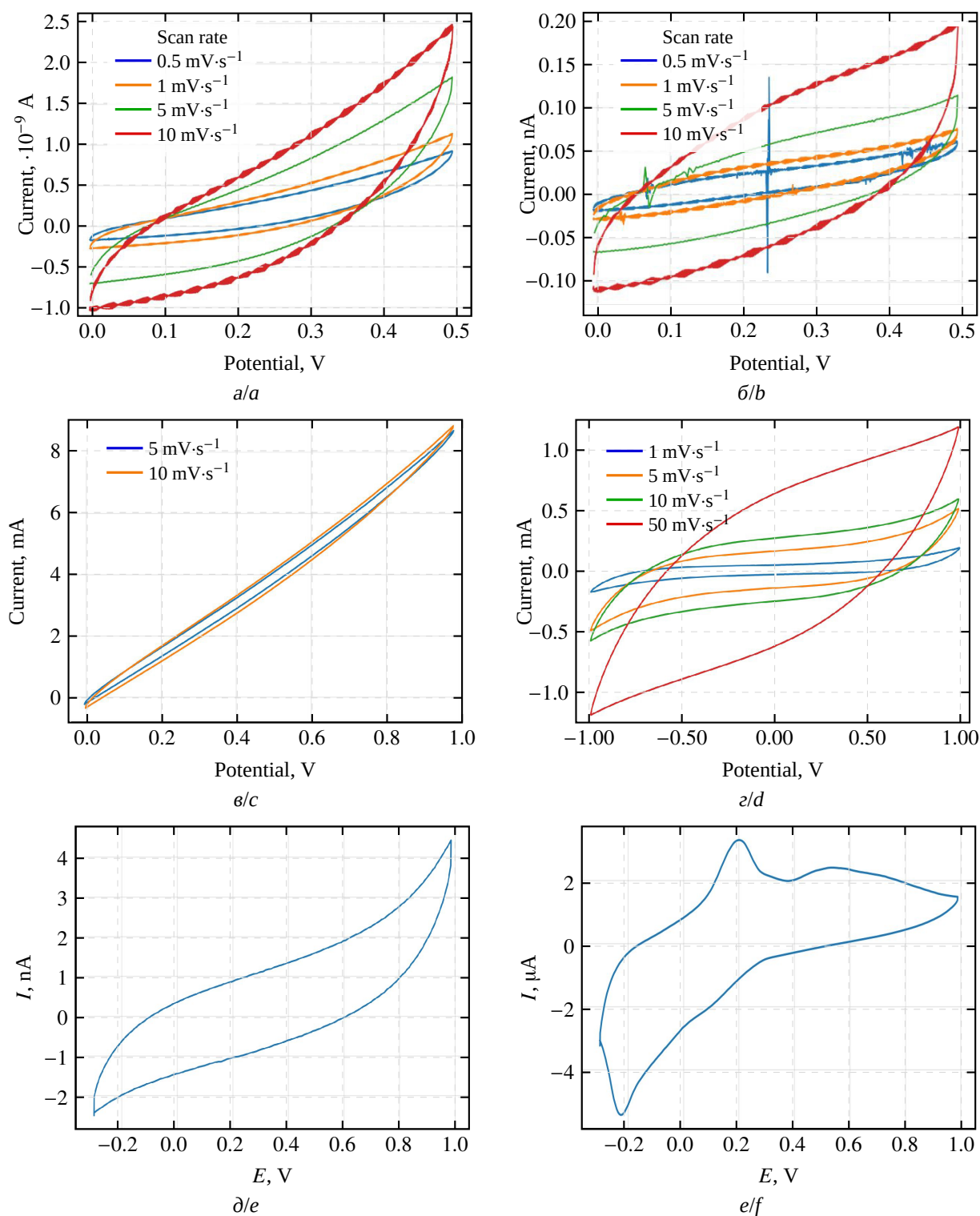
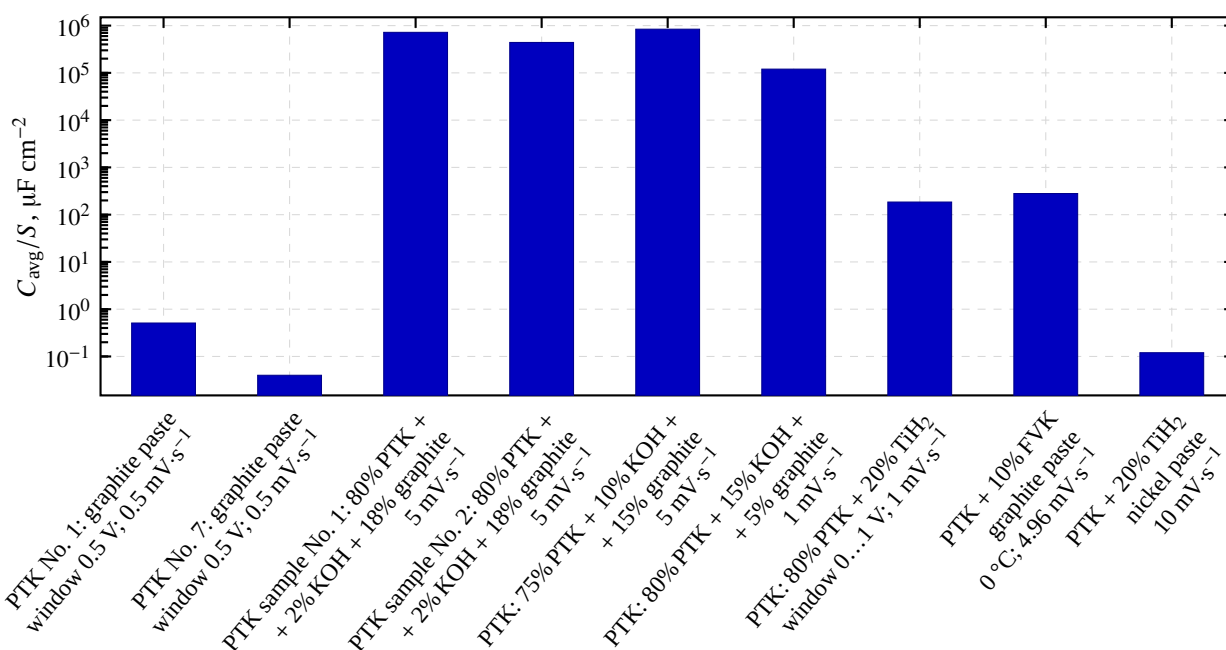


Рис. 1. Сравнительные CV-кривые основных систем: чистый ПТК № 1 (а) / № 7 (б); 80% ПТК + 2% KOH + + 18% графит (в); 80% ПТК + 15% KOH + 5% графит (г); Ni/80% ПТК + 20% TiH₂/Ni (д); ПТК + 10% ФВК (е) при 0°C (цвет онлайн)

Fig. 1. Comparative CV curves of the main systems: pure PPT No. 1 (a) / No. 7 (b); 80% PPT + 2% KOH + + 18% graphite (c); 80% PPT + 15% KOH + 5% graphite (d); Ni/80% PPT + 20% TiH₂/Ni (e); PPT + + 10% FVC (f) at 0°C (color online)

Рис. 2. Сравнение удельной поверхностной емкости C_{avg}/S для всех исследованных системFig. 2. Comparison of specific surface capacity C_{avg}/S for all the studied systems

емкостью. Даже для более активного образца № 1 удельная емкость в окне 0.5 В при скорости 0.5 мВ/с составляет только 0.52 мкФ/см², тогда как для образца № 7 – 0.04 мкФ/см². Это на несколько порядков ниже, чем у ПТК с электродами на основе смеси (ПТК, КОН, графит). Следовательно, собственная поляризационная способность компактированного ПТК ограничена, а резкое увеличение CV-отклика достигается только при формировании ячеек с электродами, обладающими смешанной электронно-ионной структурой за счет добавок графита и КОН.

Ячейки с никелевыми контактами также демонстрируют слабый отклик. Для ячеек с электродами, состоящими из 80% ПТК + 20% TiH₂, удельная емкость находится на уровне десятков – сотен мкФ/см², а максимальные токи – в микроамперном диапазоне. В ячейке Ni/ПТК + 20% TiH₂/Ni токи снижаются до наноамперного уровня, а удельная емкость составляет всего 0.12 мкФ/см². Это указывает на крайне слабое вовлечение материала в процесс накопления заряда и на доминирование контактных ограничений.

Для разделения вклада быстрых и медленных процессов в токовый отклик был проведен анализ по методу Dupp. Строгий Dupp-анализ возможен только при наличии серии CV-кривых, полученных при нескольких скоростях развертки. Для серий с двумя скоростями Dupp-анализ рассматривался как формальная диагностическая оценка.

Отдельное положение занимает образец ПТК + 10% ФВК с графитовыми электродами, измеренный при 0°C. Его удельная емкость составляет 288 мкФ/см², а максимальный ток – 5.43 мкА. Этот отклик выше, чем у Ni/ПТК + 20% TiH₂/Ni, но значительно ниже, чем у ячеек с композитными электродами. При этом измерение выполнено при пониженной температуре, что может дополнительно снижать ионную подвижность и замедлять релаксационные процессы. Однако с учетом эффективной энергии активации, равной 0.36 эВ [11], которая определена ранее, была выполнена оценка возможного изменения CV-отклика образца ПТК + 10% ФВК при переходе от 0 до 25°C. Аррениусовская температурная поправка дает коэффициент увеличения порядка 3.6. В этом

случае средняя удельная емкость могла бы возрасти с 288 мкФ/см^2 при 0°C до приблизительно 1.04 мФ/см^2 при 25°C , а максимальный ток – с 5.43 до 19.6 мкА. Данная оценка не является прямым экспериментальным результатом, однако показывает, что при комнатной температуре образец ПТК + 10% ФВК мог бы сохранять промежуточное положение между слабоактивными Ni/ПТК + 20% TiH_2/Ni и высокоемкостными ячейками.

Сравнение анодной (Q_a) и катодной (Q_c) емкости показывает, что наиболее симметричный заряд-разрядный отклик наблюдается у ПТК с композитными электродами состава 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит (рис. 3, а). Для него Q_a и Q_c практически совпадают во всем диапазоне скоростей. Это является признаком хорошей интегральной обратимости процесса. Для ряда других систем, особенно у ячейки Ni/ПТК + 20% TiH_2/Ni , анодный заряд заметно превышает катодный, что указывает на гистерезис

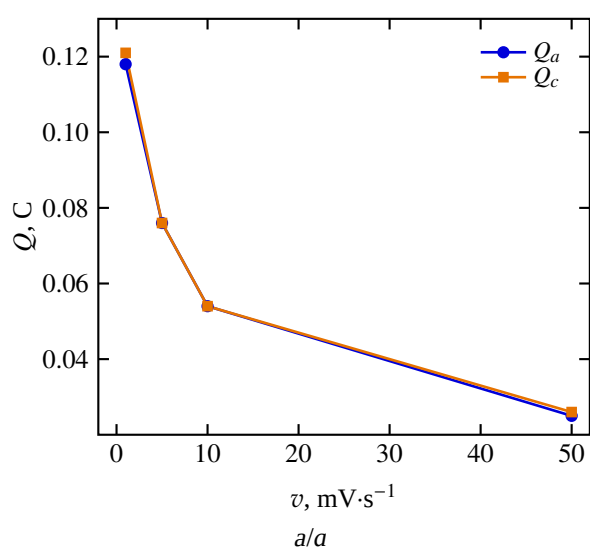
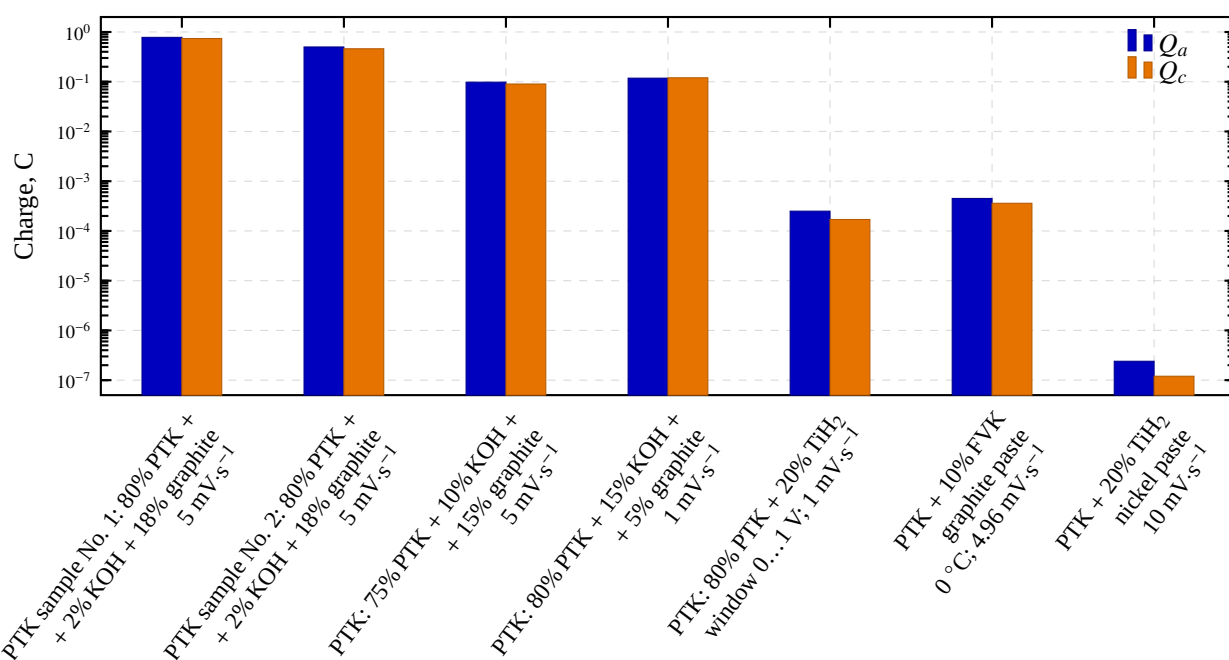


Рис. 3. Сравнение анодного Q_a и катодного Q_c зарядов: а – зависимость Q_a и Q_c от скорости развертки для 80% ПТК + 5% КОН + 5% графит; б – сопоставление Q_a и Q_c для исследованных систем (цвет онлайн)

Fig. 3. Comparison of anodic Q_a and cathodic Q_c charges: а – dependence of Q_a and Q_c on the scan rate for 80% PPT + 15% KOH + 5% graphite; б – comparison of Q_a and Q_c for the studied systems (color online)



б/б

зис, остаточную поляризацию, токи утечки или необратимое перераспределение заряда в пределах цикла (рис. 3, б).

Наиболее показательным является ПТК с электродами состава 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит (рис. 4). Для него быстрый вклад в анодной ветви возрастает от 7.9% при 1 мВ/с до 21.8% при 50 мВ/с. В катодной ветви наблюдается практически аналогичная зависимость: от 7.7 до 21.7%. Соответственно, медленная составляющая достигает 78–92% во всем диапазоне скоростей. Это означает, что даже при высокой скорости 50 мВ/с основной токовый отклик связан не с мгновенно доступной поверхностной емкостью, а с процессами, имеющими релаксационный характер.

Для ПТК с электродом 80% ПТК + 2% КОН + 18% графит формальный Dunn-анализ по двум скоростям показывает более высокую долю быстрого вклада: около 29–30% при 5 мВ/с и 36–38% при 10 мВ/с. Этот результат хорошо согласуется с высоким токовым откликом данной ячейки. Вероятно, увеличенное содержание графита способствует формированию более эффективной электронной проводящей сети и повышению доли быстро доступного межфазного заряда.

Для ячеек с электродами состава 80% ПТК + 20% TiH_2 результаты формального Dunn-анализа зависят от окна потенциалов. В окне от -0.3 до 1.0 В быстрый вклад оказывается сравнительно высоким и достигает 58–62% при 5 мВ/с. Однако абсолютные значения тока и емкости остаются очень малыми. Поэтому высокая относительная доля быстрого вклада не означает высокой электрохимической эффективности, а скорее отражает преобладание поверхностной или контактной поляризации при слабом общем отклике. В окне $0-1.0$ В медленная составляющая выражена сильнее, особенно в анодной ветви. Для системы Ni/ПТК + 20% TiH_2/Ni Dunn-анализ не проводили, поскольку для нее была получена только одна циклическая вольтамперограмма при одной скорости развертки.

Для чистого ПТК Dunn-анализ также показывает доминирование медленной составляющей. Это особенно важно, поскольку чистый ПТК не содержит специально введенной электронной проводящей фазы. Его отклик определяется внутренней поляризацией и релаксацией заряда, но абсолютная величина этой емкости мала. Добавление электродов, содержащих графит и КОН, резко увеличивает общий заряд, од-

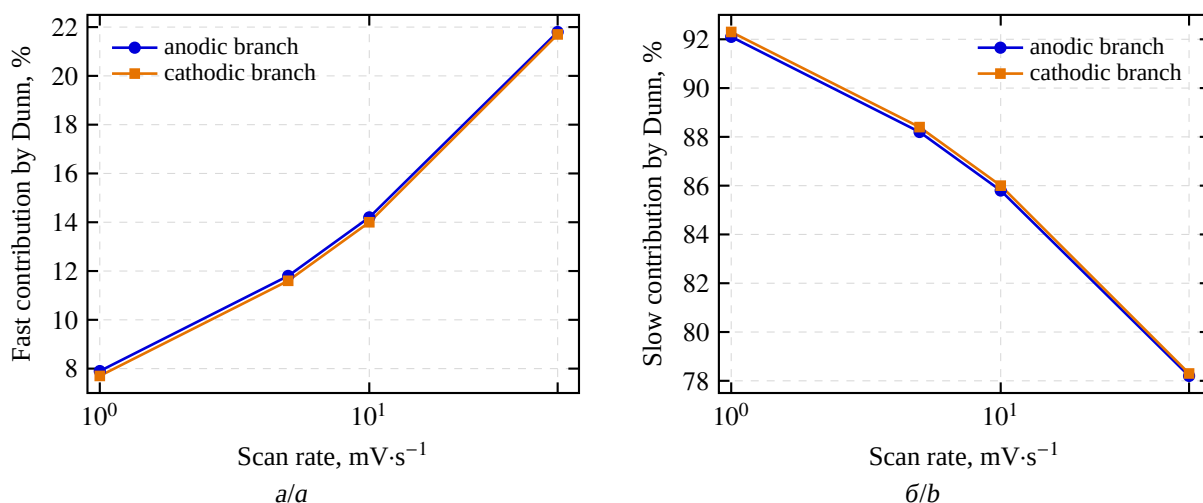


Рис. 4. Dunn-анализ: доли быстрого (а) и медленного (б) вкладов от скорости для системы 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит (цвет онлайн)

Fig. 4. Dunn analysis: proportions of fast (a) and slow (b) contributions to the rate for 80% PPT + 15% KOH + 5% graphite (color online)

нако не устраняет полностью медленную природу процесса.

Таким образом, Dunn-анализ показывает, что во всех системах, где он может быть применен, медленный вклад является существенным или доминирующим. Быстрый вклад возрастает с увеличением скорости развертки, что соответствует общей логике метода Dunn, но даже при высоких скоростях полная емкость в значительной степени определяется медленно доступным зарядом. Наиболее высокую долю быстро доступной составляющей демонстрирует ячейка с электродом 80% ПТК + 2% КОН + 18% графит, что объясняет ее высокий токовый отклик. Однако даже в ней медленная составляющая остается преобладающей.

Далее был выполнен анализ по методу Trasatti. Этот подход позволяет разделить заряд на внешний, быстро доступный, и внутренний, медленно доступный. В отличие от Dunn-анализа, который работает с током при фиксированном потенциале, Trasatti-анализ основан на зависимости интегрального заряда от скорости развертки. В классическом виде он требует серии измерений при нескольких скоростях, поэтому наиболее надежно применим только к образ-

цам, для которых получены не менее трех-четырёх скоростей.

В настоящей работе физически осмысленный и количественно пригодный Trasatti-анализ удалось выполнить прежде всего для ПТК с электродом состава 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит, исследованного при скоростях 1, 5, 10 и 50 мВ/с (рис. 5). Для этого образца были получены следующие значения: $q_{out} = 0.020$ Кл, $q_{total} = 0.402$ Кл, $q_{in} = 0.382$ Кл. Соответственно, доля внешнего быстро доступного заряда составляет около 4.9%, а доля внутреннего медленно доступного заряда – около 95.1%. Этот результат хорошо согласуется с Dunn-анализом, где медленная составляющая также доминировала при всех скоростях.

Физический смысл этих результатов состоит в том, что основной зарядовый ресурс данного материала связан не с мгновенно доступной поверхностью, а с внутренними областями композиционного электрода. Вероятно, вклад дают межзеренные области (ПТК/КОН/графит), поляризация внутренних границ, ионное перераспределение в щелочной фазе и медленное выравнивание локальных потенциалов. При низких скоростях эти процессы успевают реализоваться,

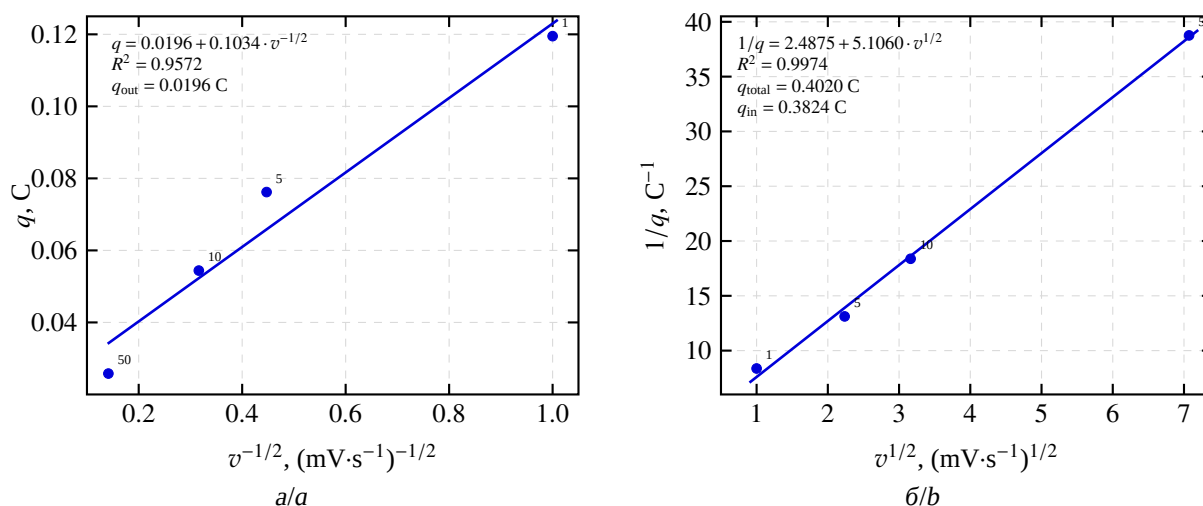


Рис. 5. Trasatti-анализ для 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит: а – зависимость q от $v^{-0.5}$; б – зависимость $1/q$ от $v^{0.5}$

Fig. 5. Trasatti analysis for 80% PPT + 15% KOH + 5% graphite: а – dependence of q on $v^{-0.5}$; б – dependence of $1/q$ on $v^{0.5}$

поэтому емкость выше. При высоких скоростях значительная часть внутреннего заряда остается недоступной, что приводит к снижению полной емкости.

Таким образом, Trasatti-анализ подтверждает главный вывод: в ПТК-системах основная часть емкости является медленно доступной. Особенно убедительно это показано для ПТК с электродом 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит, где внутренний заряд составляет около 95% полного заряда. Это означает, что повышение емкости таких материалов возможно за счет вовлечения внутреннего объема, однако повышение скоростных характеристик требует оптимизации электронной проводящей сетки и сокращения времени релаксации.

На заключительном этапе этой работы была рассмотрена возможность оценки коэффициента диффузии. Для классического определения коэффициента диффузии по данным циклической вольтамперометрии обычно используют уравнение Рэндлса-Шевчика, связывающее пиковый ток с концентрацией электроактивных частиц, числом электронов, площадью электрода, ко-

эффициентом диффузии и скоростью развертки.

Однако применение такого подхода к исследованным ПТК-системам затруднительно по нескольким причинам. Во-первых, CV-кривые не содержат отчетливых обратимых фарадеевских пиков, во-вторых, неизвестна концентрация электроактивных центров, участвующих в процессе. В-третьих, электроактивная площадь в композиционных компактированных материалах не равна геометрической площади и зависит от микроструктуры, пористости, контактов и распределения проводящей фазы. В-четвертых, сам процесс накопления заряда имеет смешанную поляризационно-релаксационную природу, а не является простой полуограниченной диффузией электроактивного вещества к плоскому электроду.

Поэтому в настоящей работе не рассчитывался строгий коэффициент химической диффузии. Вместо этого использовали оценочный эффективный диффузионно-релаксационный параметр: $D_{\text{eff}} \approx L^2 / (\pi^2 t)$, где $t \approx \Delta E / v$. Эта величина отражает не истинную диффузию конкретного иона в кристал-

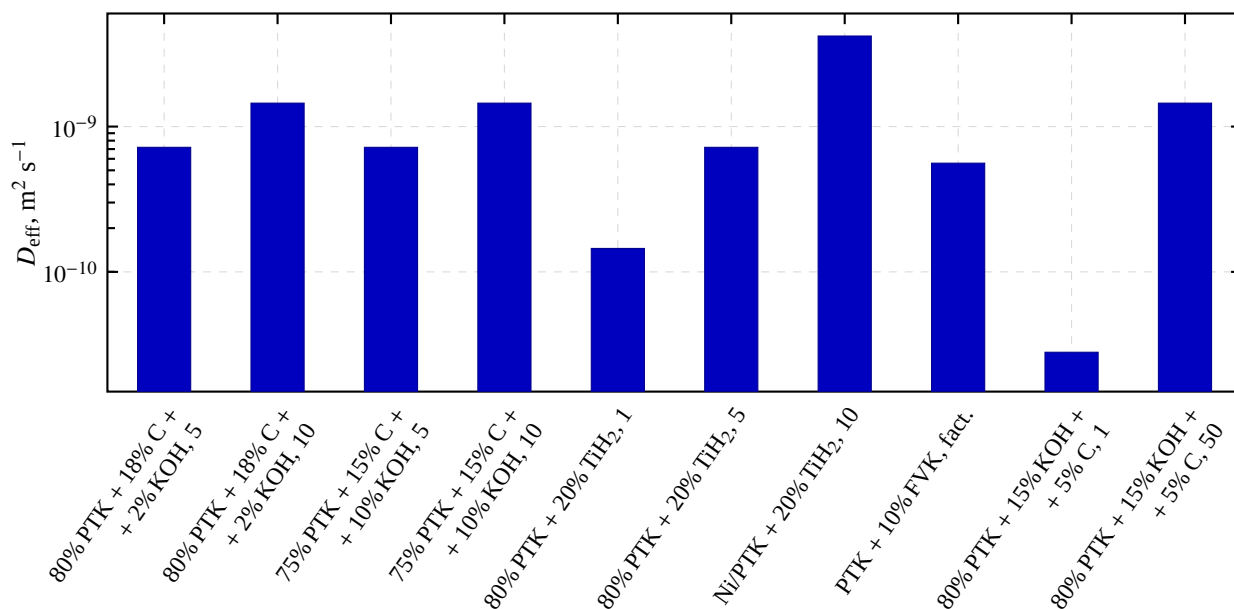


Рис. 6. Оценочные значения эффективного диффузионно-релаксационного параметра D_{eff} для разных образцов и скоростей

Fig. 6. Estimated values of the effective diffusion-relaxation parameter D_{eff} for different samples and rates

лической решетке, а временной масштаб вовлечения объема материала в процесс поляризации [12].

Полученные значения находятся преимущественно в диапазоне 10^{-11} – 10^{-9} м²/с (рис. 6). Однако их нельзя сравнивать напрямую как обычные коэффициенты диффузии, поскольку они зависят от выбранной толщины, окна потенциалов и скорости развертки. Рост D_{eff} с увеличением скорости не означает, что реальная химическая диффузия ускоряется. Он отражает то, что при более коротком времени поляризации в оценку входит меньший временной масштаб.

Таким образом, анализ D_{eff} подтверждает, что исследованные полностью твердотельные электрохимические системы на основе ПТК (твердый электролит) не являются простыми диффузионно-контролируемыми редокс-электродами. Их поведение определяется сложным сочетанием межфазной поляризации, релаксации, контактных ограничений и медленного внутреннего перераспределения заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе сравнительного CV-анализа полностью твердотельных макетных ячеек на основе полититаната калия установлено, что все исследованные системы демонстрируют поляризационно-релаксационный характер отклика без выраженных обратимых фарадеевских пиков. Это относится к чистому ПТК, модифицированному ПТК + 10% ФВК, ячейкам Ni/ПТК + 20% TiH₂/Ni, а также к ПТК с композитными электродами типа 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит. Поэтому их поведение следует рассматривать не как классический редокс-процесс, а как смешанное накопление заряда, включающее межфазную поляризацию, внутреннюю релаксацию и ионное перераспределение. Чистый ПТК с графитовыми электродами имеет существенно меньшую емкость, чем ПТК с электродами, состоящими из смеси ПТК + КОН + графит. Это подтверждает, что собственная поляриза-

онная активность ПТК ограничена, а высокий отклик достигается за счет формирования электродов, состоящих из композиционной проводящей структуры. Наиболее высокий зарядовый и емкостный отклик получен для ячейки с композитным электродом 80% ПТК + 2% КОН + 18% графит. Для лучшего образца удельная емкость достигает 0.71 Ф/см² при 5 мВ/с, а максимальный ток составляет 8.70 мА. Это показывает, что сочетание графита и небольшой добавки КОН эффективно формирует электронно-ионную проводящую структуру электрода. В то же время для ячейки с электродом 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит получена удельная емкость 3 Ф/г массы электрода. Для твердотельной ячейки это заметная величина. Также для данной ячейки наблюдается наиболее симметричный заряд-разрядный отклик, что является признаком хорошей интегральной обратимости процесса.

Dunn-анализ показал, что во всех системах, где он применим, медленная диффузионно-релаксационная составляющая является существенной или доминирующей. Для ПТК с электродом 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит медленный вклад составляет 78–92%, а быстрый вклад возрастает с увеличением скорости развертки примерно от 8 до 22%. Trasatti-анализ наиболее надежно выполнен для ПТК с электродом 80% ПТК + 15% КОН + 5% графит. Получено, что внешний быстро доступный заряд составляет около 4.9%, тогда как внутренний медленно доступный заряд достигает 95.1%. Это подтверждает доминирование внутренней поляризационной составляющей.

В работе для большинства исследуемых систем рассчитан оценочный эффективный диффузионно-релаксационный параметр D_{eff} , находящийся преимущественно в диапазоне 10^{-11} – 10^{-9} м²/с. Эти значения следует трактовать как временной масштаб вовлечения объема материала в поляризационный процесс, а не как истинный коэффициент химической диффузии.

Полученные результаты показывают, что оптимизация составов электрохимиче-

ских ячеек на основе ПТК и электродных материалов для полностью твердофазных электрохимических систем накопления энергии должна быть направлена на баланс между ионной подвижностью, электронной проводимостью, микроструктурой межчастичных контактов и стабильностью

электродной границы. Наиболее перспективными являются электродные композиции, в которых графит формирует эффективную электронную сеть, а небольшое количество КОН обеспечивает ионно-релаксационную активность без нарушения проводящей структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Augustyn V., Simon P., Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, no. 5, pp. 1597–1614. <https://doi.org/10.1039/C3EE44164D>
2. Simon P., Gogotsi Y., Dunn B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science*, 2014, vol. 343, no. 6176, pp. 1210–1211. <https://doi.org/10.1126/science.1249625>
3. Zhao J., Burke A. F. Electrochemical Capacitors: Performance Metrics and Evaluation by Testing and Analysis. *Advanced Energy Materials*, 2021, vol. 11, no. 1, art. 2002192. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002192>
4. Ardizzone S., Fregonara G., Trasatti S. “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 1990, vol. 35, no. 1, pp. 263–267. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)85068-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)85068-X)
5. Callahan C. L., Cameron A. P., Forghani M., Donne S. W. Analysis of voltammetric data from electrochemical capacitor electrode materials: Method refinement for improved outcomes. *Electrochimica Acta*, 2024, vol. 475, art. 143619. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143619>
6. Harish S., Sathyakam P. U. Dunn’s Method for Distinguishing Charge Storage Mechanisms in Supercapacitors: A Status Quo Review. *Journal of Electronic Materials*, 2025, vol. 54, no. 12, pp. 10858–10872. <https://doi.org/10.1007/s11664-025-12481-7>
7. Lewandowski A., Zajder M., Frackowiak E., Béguin F. Supercapacitor based on activated carbon and polyethylene oxide-KOH-H₂O polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 46, no. 18, pp. 2777–2780. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00496-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00496-0)
8. Karamanova B., Mladenova E., Thomas M., Rey-Raap N., Arenillas A., Lufrano F., Stoyanova A. Electrochemical Performance of Symmetric Solid-State Supercapacitors Based on Carbon Xerogel Electrodes and Solid Polymer Electrolytes. *Gels*, 2023, vol. 9, no. 12, art. 983. <https://doi.org/10.3390/gels9120983>
9. Goffman V., Gorokhovskiy A., Kompan M., Tretyachenko E., Telegina O., Kovnev A., Fedorov F. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 615, pp. S526–S529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.121>
10. Mathis T. S., Kurra N., Wang X., Pinto D., Simon P., Gogotsi Y. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Advanced Energy Materials*, 2019, vol. 9, no. 39, art. 1902007. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>
11. Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M. Solid proton-conducting ceramic electrolyte for energy storage units. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>
12. Gao H., Wu Q., Hu Y., Zheng J. P., Amine K., Chen Z. Revealing the Rate-Limiting Li-Ion Diffusion Pathway in Ultrathick Electrodes for Li-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, vol. 9, pp. 5100–5104. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02229>

Поступила в редакцию 24.04.2026; одобрена после рецензирования 07.05.2026; принята к публикации 21.05.2026; опубликована 30.06.2026
The article was submitted 24.04.2026; approved after reviewing 07.05.2026; accepted for publication 21.05.2026; published 30.06.2026