

Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 3. С. 143–157

Electrochemical Energetics, 2026, vol. 26, no. 3, pp. 143–157

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-3-143-157>, EDN: XTWEDL

Научная статья

УДК 541.13:546

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ С ПОКРЫТИЯМИ ИЗ ТИТАНА И СЕРЕБРА

А. Р. Саратцева¹, В. Г. Гоффман^{1✉}, И. Д. Савкина¹, В. В. Слепцов², А. В. Гороховский¹

¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.

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

²Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)

Россия, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4

Саратцева Айна Рахатовна, аспирант, batyrova.aina@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0002-6979-2539>

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

Савкина Ирина Дмитриевна, студент, ira.sawkina2015@yandex.ru

Слепцов Владимир Владимирович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Радиоэлектроника, Телекоммуникации и Нанотехнологии», 08fraktal@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>

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

Аннотация. Исследованы особенности электрохимического поведения электродов из углеродной ткани, металлизированных отдельно титаном (магнетронное напыление), серебром (химическое выслаживание) и, последовательно, титаном и серебром, в сопоставлении с поведением исходной углеродной ткани. Изучено влияние нанесения металлических покрытий на проводимость, диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери модельных симметричных суперконденсаторов, изготовленных с использованием электродов на основе углеродной ткани с полученными покрытиями и без покрытий. Показано, что нанесение покрытия из серебра на исходную углеродную ткань лишь слабо влияет на электропроводность исследованных систем, но существенно увеличивает диэлектрические потери, в то время как в случае использования электродов на основе углеродной ткани с титановым покрытием и последующим серебрением в исследованных суперконденсаторных ячейках значительно увеличивается проводимость, как на низких, так и на высоких частотах, минимизируются диэлектрические потери и на два порядка растет диэлектрическая проницаемость на низких частотах. На основе результатов, полученных для исследуемых электрохимических ячеек с использованием методов циклической вольтамперометрии, анализируется механизм наблюдаемых явлений, и даются рекомендации для их использования при разработке накопителей энергии с улучшенными характеристиками.

Ключевые слова: углеродная ткань, титан, серебро, импедансная спектроскопия, распределение времен релаксации, эквивалентная схема, циклическая вольтамперометрия, удельная емкость, суперконденсатор

Для цитирования: Саратцева А. Р., Гоффман В. Г., Савкина И. Д., Слепцов В. В., Гороховский А. В. Электрохимическое поведение электродных материалов на основе углеродной ткани с покрытиями из титана и серебра // Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 3. С. 143–157. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-3-143-157>, EDN: XTWEDL

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

Article

Electrochemical behavior of carbon-fabric electrode materials with titanium and silver coatings

A. R. Saratseva¹, V. G. Goffman^{1✉}, I. D. Savkina¹, V. V. Sleptsov², A. V. Gorokhovskiy¹

¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov

77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

²Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe Shosse, Moscow 125993, Russia

Aina R. Saratseva, batyrova.aina@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0002-6979-2539>

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

Irina D. Savkina, ira.savkina2015@yandex.ru

Vladimir V. Sleptsov, 08fraktal@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>

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

Abstract. The electrochemical behavior of carbon-fabric electrodes in the pristine state and after modification with titanium (magnetron sputtering), silver (chemical precipitation) and sequential titanium/silver coatings was studied. The effect of metallic coatings on the conductivity, permittivity, and dielectric losses of model symmetric supercapacitors—fabricated using carbon-fabric electrodes, both with and without the coatings—was investigated. It was shown that applying a silver coating to the pristine carbon fabric has only a minor effect on the electrical conductivity of the systems under study but significantly increases dielectric losses. In contrast, the use of carbon-fabric electrodes with a titanium coating followed by silver plating in the investigated supercapacitor cells leads to a substantial increase in conductivity at both low and high frequencies, minimizes dielectric losses, and results in an increase in dielectric permittivity at low frequencies by two orders of magnitude. Based on the results obtained for the studied electrochemical cells using cyclic voltammetry, the mechanism of the observed phenomena was analyzed, and recommendations for their application in energy storage devices with improved characteristics were provided.

Keywords: carbon fabric, titanium, silver, impedance spectroscopy, distribution of relaxation times, equivalent circuit, cyclic voltammetry, specific capacitance, supercapacitor

For citation: Saratseva A. R., Goffman V. G., Savkina I. D., Sleptsov V. V., Gorokhovskiy A. V. Electrochemical behavior of carbon-fabric electrode materials with titanium and silver coatings. *Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 3, pp. 143–157 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-3-143-157>, EDN: XTWEDL

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 в энергетике, транспорте, электронике, связи, медицине и других областях спрос на хранение электрической энергии настолько высок, что производство накопителей энергии становится самостоятельной отраслью. Выбор электродных материалов является одной из ключевых проблем электрохимической энергетики. Важным фактором, определяющим эффективность накопления заряда на электродах, является выбор материала электропроводящей подложки. Основными требованиями к таким подложкам являются: высокая проводимость, химическая стойкость в электролитах, относительно малая масса и высокая удельная поверхность. В этой связи наибольший интерес представляют различные металлические фольги малой толщины, а также углеродные ткани.

Преимуществом металлических фольг является высокая электропроводность,

а недостатком — низкая химическая стойкость в электролитах и относительно низкая удельная поверхность. При этом титановая фольга имеет ряд преимуществ перед фольгами из других металлов в силу относительно высокой химической стойкости в водных электролитах и относительно низкой плотности (4.54 г/см^3). То есть 1 см^2 коммерческой титановой фольги толщиной 30 мкм имеет массу около 0.14 мг.

Углеродные ткани широко используются в качестве электродного материала благодаря высокой удельной площади поверхности, достигающей значений более 1000–2000 $\text{м}^2/\text{г}$, хорошей электрической проводимости и высокой стабильности структуры в водных электролитах [1–3].

Главный недостаток электродов из углеродных тканей — относительно высокое электрическое сопротивление. Этот недостаток может быть частично компенсирован металлизацией поверхности ткани. На данный момент освоены следующие техноло-

гии металлизации: вакуумное напыление, гальваническое осаждение, газоразрядные реакции из металлоорганических соединений [4]. Наилучшие результаты были получены при использовании вакуумного магнетронного напыления титана [5]. Однако нанесение металлического покрытия толщиной 1-2 мкм блокирует внутреннюю поверхность пор и снижает удельную поверхность материала до 100–150 м²/г [6].

В целом же использование титана или металлизированной титаном поверхности представляет интерес для использования в электрохимических накопителях заряда с водными электролитами, прежде всего – в силу того, что для них характерно увеличение окна рабочих потенциалов до величин – превышающих 1 В (потенциал электролиза воды). Практическое окно потенциалов для титанового электрода в типичных водных электролитах (нейтральных/слабокислых) составляет ориентировочно от –0.2 до +1.8 В [7]. При этом у поликристаллических титановых электродов верхний предел окна (где начинает разрушаться оксидная плёнка или идти разложение воды) и нижний предел (где возможно восстановление оксидных форм или выделение водорода) зависят от программы сканирования потенциала. Было показано [8, 9], что на начальном этапе анодной развертки потенциала происходит образование широкого асимметричного пика, соответствующего состояниям поглощения водорода (H) в кристаллической решетке Ti. Последующий рост потенциала в щелочном растворе приводит к окислению поверхности титана (Ti непосредственно окисляется в щелочных растворах), тогда как в кислой среде может наблюдаться предварительный этап электрорастворения/осаждения.

Таким образом, особое поведение титана как электродного материала известно достаточно давно, но как использовать заложенный в этом потенциал – до сих пор не обсуждалось, хотя увеличение окна потенциалов накопителей энергии на основе водных электролитов до 2 В за счет возник-

новения барьерного оксидно-гидроксидного слоя между титаном и электролитом – несомненно привлекательно. Однако формирование и трансформации такого слоя при циклировании электрохимических накопителей заряда с титановыми электродами может создать проблему снижения скорости зарядно-разрядных процессов.

С другой стороны, наночастицы серебра имеют ряд уникальных свойств, которые могут оказывать влияние на характеристики электродных материалов. Присутствие частиц серебра на поверхности электрода увеличивает его проводимость и геометрическую поверхность и также увеличивает коррозионную стойкость электрода.

Нанесение наночастиц серебра методом электрофореза без снижения исходной пористости волокон углеродной ткани хорошо известно [10]. Была отработана методика электрофоретического нанесения покрытия из серебра на рулонированные углеродные ткани [11]. Однако данный метод серебрения поверхности, к сожалению, не позволяет сформировать однородное покрытие по всей толще переплетенных углеродных волокон. Другие варианты серебрения титана и его сплавов, например, представленные в работе [12], приводят к формированию хоть и однородного, но сплошного покрытия из серебра, покрывающего титан.

В этой связи целью проведенной нами работы была отработка методики формирования на поверхности, металлизированной титаном углеродной ткани типа «Бусофит», достаточно однородного, но не сплошного покрытия из серебра, а также исследование электрохимического поведения полученных электродов в составе модельных электрохимических ячеек (симметричные суперконденсаторы на основе 5%-ного водного раствора KCl) с использованием методов импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Проводилось сопоставление электрофизических свойств и электрохимического поведения полученных электродных материалов в составе симметрич-

ных суперконденсаторных ячеек для случаев использования исходной и металлизированной титаном углеродной ткани без нанесения покрытия из серебра и после его нанесения. При этом нанесение покрытия из серебра проводилось путем химического осаждения из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды изготавливали из углеродной ткани марки «Бусофит» ТМ-04 ® (ООО «М-Карбо», Беларусь, удельная поверхность $850 \text{ м}^2/\text{г}$) с титановым покрытием, нанесенным методом вакуумного магнетронного напыления, согласно [5], имеющую удельную поверхность $205 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для химического серебрения использовали методику, рассмотренную в изобретении [11]. Водный раствор, включающий азотнокислое серебро, гидроокись калия, водный раствор гидроксида аммония, глюкозу, дополнительно содержащую 5%-ный спиртовой раствор йода, при следующем соотношении компонентов, вес. ч.: AgNO_3 – 1; КОН – 3,5; 25%-ный раствор NH_4OH – 0,64; D-Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – 1,07; 5%-ный раствор I_2 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 0,0016 [11]. Образцы углеродной ткани помещали в свежеприготовленный раствор серебрения и выдерживали в нем в течение 10 мин, затем вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой и просушивали. При этом для определения оптимальной концентрации раствора использовали как полученный раствор, так и растворы на его основе при разбавлении дистиллированной водой в объемном соотношении 1 : 2 и 1 : 4.

Сборка электрохимических ячеек с модифицированными углеродными тканями в качестве электродных материалов проводилась по следующей методике. Из образцов углеродной ткани пробковым сверлом вырубали электроды диаметром 1,2 см с геометрической площадью $S = 1,13 \text{ см}^2$ и использовали при сборке симметричных суперконденсаторов в корпусах CR2025 (coin-cell) с сепаратором из конденсаторной бума-

ги марки КОН 2-15. В качестве электролита использовали 5%-ный водный раствор KCl. Суммарная масса двух электродов составляла 0,059 г для исходного Бусофита, 0,060 г для Бусофита/Ti, 0,066 г для Бусофита/Ag и 0,065 г для Бусофита/Ti/Ag.

Полученные суперконденсаторные ячейки тестировали при комнатной температуре методами спектроскопии импеданса (импеданс-спектрометр Novocontrol POT/GAL, Novocontrol Technologies, Германия) и циклической вольтамперометрии (потенциостат Р-150I, Элинс, Россия) при скорости развертки потенциала 5 и 10 мВ/с на основе общепринятых методик [13].

Структуру полученных образцов углеродной ткани с различными видами покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (Aspex Explorer, Aspex Corp., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронные фотографии поверхности углеродной ткани в исходном состоянии и с различными вариантами металлических покрытий. Полученные данные показывают, что при использовании для серебрения углеродной ткани исходного раствора серебрения слой частиц Ag полностью покрывает металлизированные титаном волокна углеродной ткани, а в случае разбавления этого раствора водой в соотношении 1 : 4 – на поверхности волокон высаживаются только отдельные кристаллы серебра. Оптимально выглядит покрытие, полученное при разбавлении исходного раствора серебрения водой в соотношении 1 : 2 (см. рис. 1). В этом случае частицы серебра формируют пространственную сетку, которая может обеспечить максимальную проводимость, однако остается свободной и часть поверхности титанового покрытия углеродных волокон, на которой могут идти поляризационные процессы с участием Ti, обеспечивающие эффект возникновения псевдоемкости. В этой связи именно данный вариант (разбавление 1 : 2) далее использо-

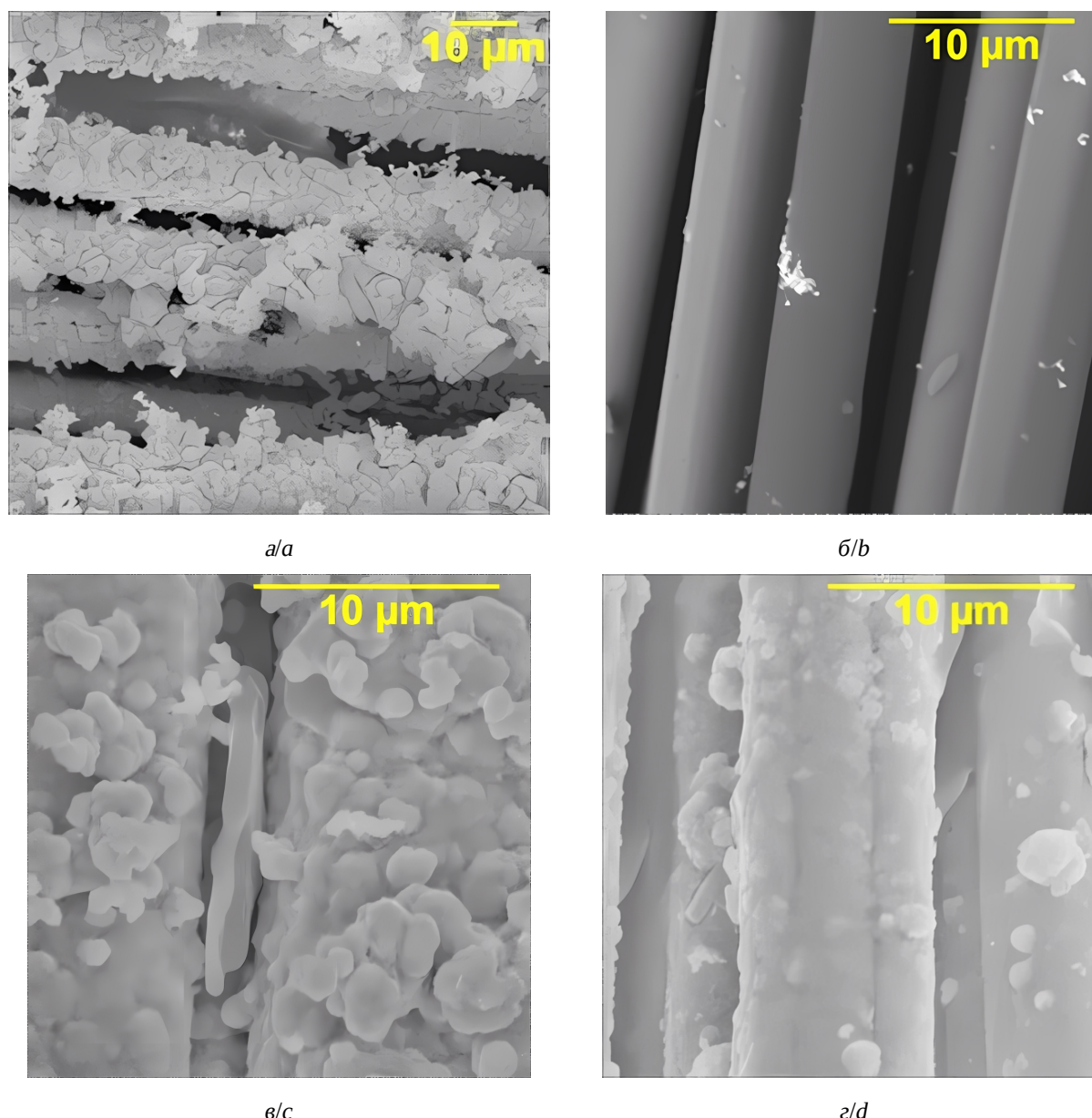


Рис. 1. Электронные фотографии (СЭМ) образцов углеродной ткани с покрытиями из частиц Ag, полученными химическим осаждением на поверхность углеродной ткани, металлизированной титаном из исходного раствора серебрения (а) и при разбавлении этого раствора дистиллированной водой в массовом соотношении 1 : 4 (б), а также при разбавлении этого раствора дистиллированной водой в объемном соотношении 1 : 2 на поверхность углеродной ткани в исходном состоянии (в) и с предварительно нанесенным слоем титана (г)

Fig. 1. SEM images of carbon fabric samples coated with Ag particles obtained by chemical deposition on the surface of carbon fabric metallized with titanium from the initial silvering solution (a) and by diluting the solution with distilled water in a volume ratio of 1 : 4 (b), as well as by diluting the solution with distilled water in a volume ratio of 1 : 2 on the surface of carbon fabric in the initial state (c) and with a pre-formed titanium coating (d)

вался для изготовления электродов электрохимических ячеек при тестировании.

Для установления влияния металлических покрытий на кинетику межфазных и поляризационных процессов сопоставле-

ны импедансные спектры симметричных электрохимических ячеек с электродами из исходной углеродной ткани Бусофит, ткани с титановым покрытием, ткани с химически осажденным серебром и ткани

с последовательно нанесенными покрытиями Ti и Ag. Измерения были выполнены в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^6 Гц. При обработке мнимая составляющая импеданса представлена как Z'' .

Экспериментальные спектры аппроксимировали в режиме совместного анализа действительной и мнимой составляющих с весовой функцией $1/|Z|$. В качестве базовой использовали модель, включающую последовательное сопротивление R_0 и набор распределенных релаксационных звеньев $R_i||CPE_i$. Импеданс отдельного звена записывали в виде

$$Z_i = R_i / [1 + (j\omega\tau_i)^{n_i}], \quad Q_i = \tau_i^{n_i} / R_i, \quad (1)$$

где R_i – сопротивление переносу заряда, τ_i – характерное время релаксации, n_i – показатель неоднородности, Q_i – параметр элемента постоянной фазы. Число звеньев выбирали с учетом структуры DRT-спектра, статистического качества аппроксимации и устойчивости параметров; искусственное расщепление широких перекрывающихся процессов не допускали.

Форма и масштаб полученных годографов (рис. 2) существенно различаются. Последовательное высокочастотное сопротивление R_0 , рассчитанное из годографов импеданса по величине отрезка, отсекаемого на оси абсцисс и отражающее омическое сопротивление ячейки (электролита и электро-

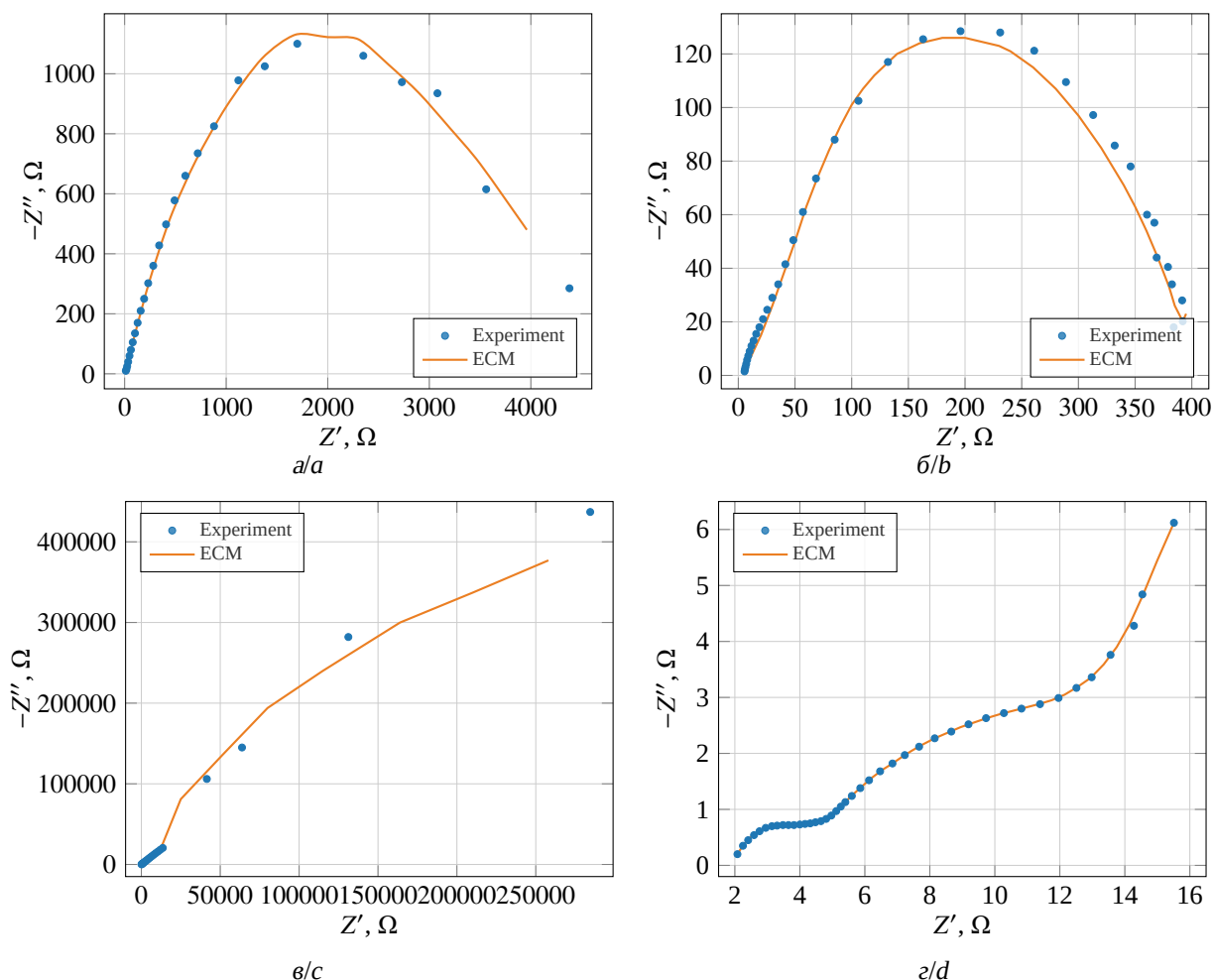


Рис. 2. Диаграммы Найквиста и результаты аппроксимации эквивалентными схемами для ячеек с электродами: а – исходный Бусофит; б – Бусофит/Ti; в – Бусофит/Ag; г – Бусофит/Ti/Ag (цвет онлайн)

Fig. 2. Nyquist plots and equivalent-circuit fitting for cells with electrodes: а – pristine Busofit; б – Busofit/Ti; в – Busofit/Ag; г – Busofit/Ti/Ag (color online)

дов), уменьшается от 10.4 Ом для исходного Бусофита до 4.4 Ом после нанесения Ti и до 1.9 Ом для комбинированного покрытия Ti/Ag. Для непосредственно серебрянного Бусофита R_0 составляет около 3.9 Ом, однако малое высокочастотное сопротивление в данном случае сочетается с резким ростом низкочастотного импеданса.

Наилучшее совпадение экспериментального и расчетного спектров получено для случая использования электродов вида Бусофит/Ti/Ag: относительная среднеквадратичная погрешность составляет 0.58%. Спектр, полученный для ячейки с электро-

дами Бусофит/Ag, воспроизводится только качественно, поскольку доминирующий медленный процесс не завершается в измеренном частотном окне.

DRT-анализ (рис. 3) подтверждает наличие нескольких перекрывающихся процессов. Для исходного Бусофита выявляются максимумы приблизительно при $6.41 \cdot 10^3$, $7.58 \cdot 10^2$, 78, 28 и 2.64 Гц. Максимумы при 78 и 28 Гц существенно перекрываются и при построении эквивалентной схемы (табл. 1) объединены в более широкий распределенный вклад (табл. 2). После нанесения Ti наблюдается сложный набор релак-

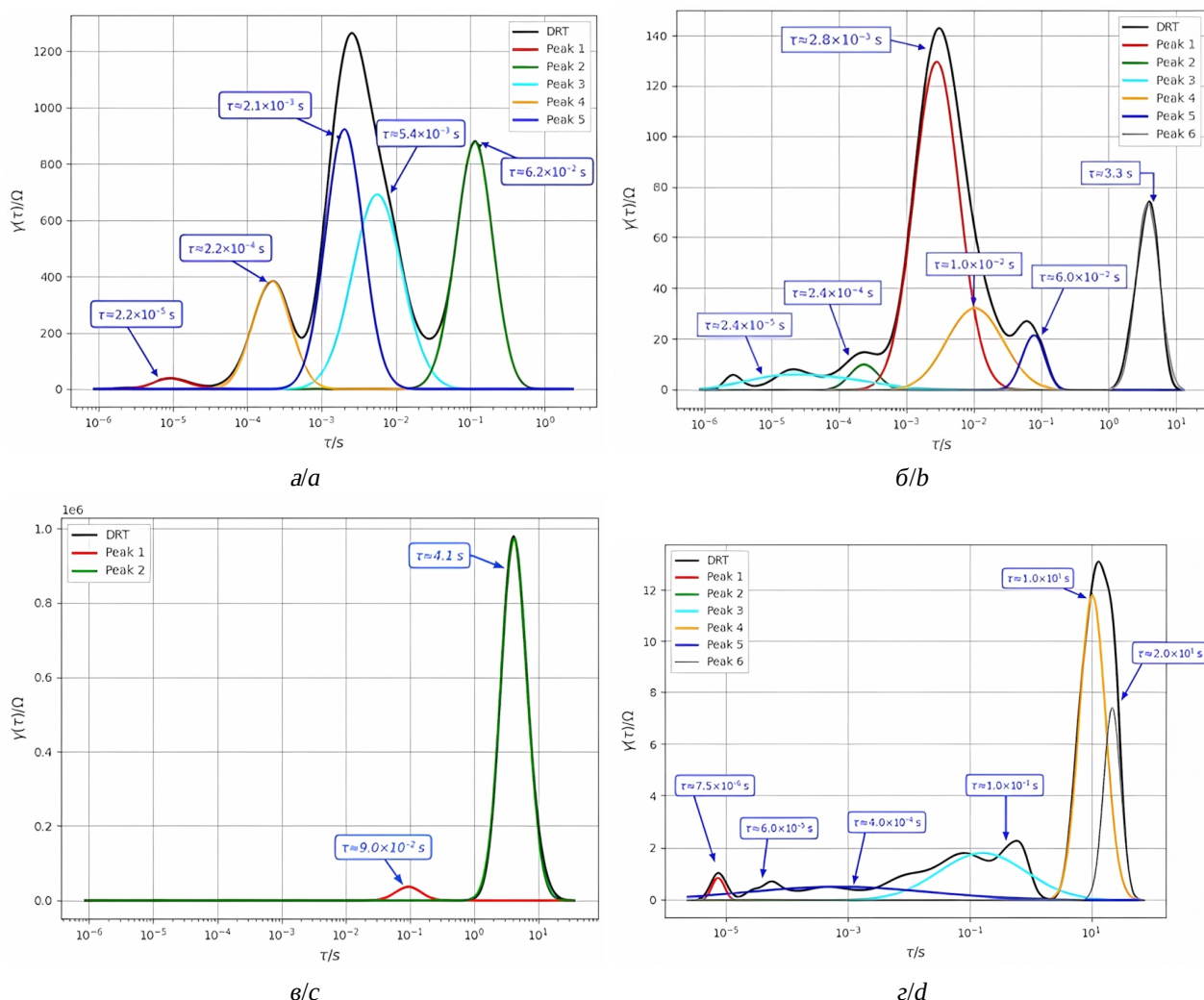


Рис. 3. Функции распределения времен релаксации для ячеек с электродами: а – исходный Бусофит; б – Бусофит/Ti; в – Бусофит/Ag; г – Бусофит/Ti/Ag (цвет онлайн)

Fig. 3. Distribution functions of relaxation times for cells with electrodes: а – pristine Busofit; б – Busofit/Ti; в – Busofit/Ag; г – Busofit/Ti/Ag (color online)

саций с доминирующим максимумом около 57 Гц; низкочастотный максимум около 0.049 Гц расположен ниже измеренного диапазона и рассматривается как краевой

вклад. Для случая использования электродов Бусофит/Ti/Ag надежно выделяются релаксационные процессы на частотах около $2.17 \cdot 10^4$, $2.29 \cdot 10^2$ и 0.99 Гц. Более медлен-

Таблица 1 / Table 1

Качество ECM-аппроксимации и выбранные эквивалентные схемы
Quality of ECM fitting and selected equivalent circuits

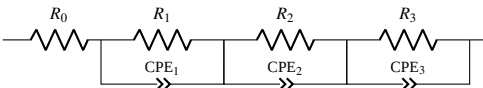
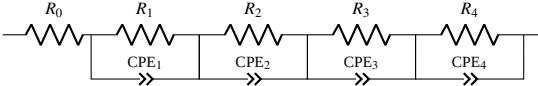
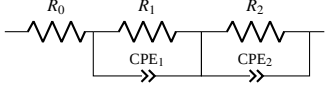
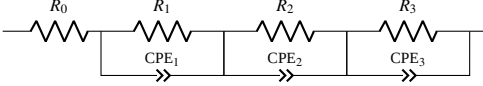
Образец / Sample	Выбранная схема / Selected scheme	R_0 , Ом / Ω	RMSE, %	Макс. ошибка, % / Max. error, %	Интерпретация / Interpretation
Исходный Бусофит / Pristine Busofit	$R_0 + 3(R CPE)$ 	10.376	2.72	10.61	Количественный / Quantitative
Бусофит/Ti / Busofit/Ti	$R_0 + 4(R CPE)$ 	4.369	1.46	3.94	Количественный / Quantitative
Бусофит/Ag / Busofit/Ag	$R_0 + 2(R CPE)$ 	3.936	14.67	49.90	Ограниченный / качественный / Limited / qualitative
Бусофит/Ti/Ag / Busofit/Ti/Ag	$R_0 + 3(R CPE)$ 	1.871	0.58	2.33	Количественный / Quantitative

Таблица 2 / Table 2

Положения основных максимумов DRT и ограничения их интерпретации
Positions of the basic DRT maxima and interpretation limitations

Образец / Sample	$f_{\max}$ DRT, Гц / Hz	Интерпретация / Interpretation
Исходный Бусофит / Pristine Busofit	6410, 758, 78.1, 28.1, 2.64	Максимумы около 78 и 28 Гц перекрываются и в ECM объединены в один широкий процесс / Maxima around 78 and 28 Hz overlap and are combined into one broad process in ECM
Бусофит/Ti / Busofit/Ti	3900, 666, 57.1, 15.5, 2.55	Максимум около 0.049 Гц расположен ниже измеренного диапазона и не считается независимо надежным / The maximum around 0.049 Hz is located below the measured range and is not considered independently reliable
Бусофит/Ag / Busofit/Ag	1.72, 0.0386	Допустима только качественная интерпретация; доминирующий медленный максимум находится у границы или ниже измеренного диапазона частот / Only qualitative interpretation is acceptable; the dominating slow maximum is located at the boundary or below the measured frequency range
Бусофит/Ti/Ag / Busofit/Ti/Ag	21700, 229, 0.986	Надежны три максимума внутри диапазона; более медленные компоненты объединены в один краевой вклад / Three maxima within the range are reliable; slower components are combined into one boundary contribution

ные компоненты находятся в области частот ниже минимальной экспериментальной частоты и объединены в один низкочастотный поляризационный элемент.

Непосредственное нанесение Ag на углеродную ткань приводит к принципиально иному отклику. Основной расчетный максимум расположен при частоте около 0.039 Гц, т. е. ниже минимальной измеренной частоты 0.089 Гц. Поэтому точные значения сопротивления и времени релаксации этого процесса не следует рассматривать как независимо установленные. Устойчивый вывод состоит в формировании чрезвычайно медленной межфазной поляризации, ограничивающей доступ к накопленному заряду.

Значения n ниже единицы для большинства звеньев указывают на распределенный

характер релаксаций, обусловленный неоднородностью пористой поверхности, вариацией локальной толщины металлического покрытия и различиями условий переноса заряда в отдельных участках углеродных волокон. Наиболее низкие значения n характерны для медленных процессов исходного Бусофита и системы Бусофит/Ti/Ag, что отражает широкое распределение времен релаксации. При этом абсолютное сопротивление наиболее медленного процесса релаксации на электроде Бусифит/Ti/Ag остается значительно меньше, чем для углеродной ткани с непосредственным серебрением.

Параметры выбранных эквивалентных схем для симметричных суперконденсаторных ячеек с различными вариантами ис-

Таблица 3 / Table 3

Параметры рекомендованных эквивалентных схем. Величина R_0 рассчитана по отсечке на оси абсцисс (рис. 2) и определяет омическое сопротивление ячейки (электролита и электродов)

Parameters of the recommended equivalent circuits. The values of R_0 were estimated by the cutoff of the abscissa axis in Fig. 2 and they determine the ohmic resistance of the cell

Образец (тип электродов) / Sample (electrode type)	Элемент / Element	R , Ом / Ω	τ , мс / ms	f_0 , Гц / Hz	n	Q , Ом ⁻¹ ·с ^{n} / Ω^{-1} ·с ^{n}	Надежность / Reliability
Исходный Бусофит / Pristine Busofit	R0	10.4	—	—	—	—	Высокая / High
	R1 CPE1	465.4	0.23	691.83	0.866	1.516e-06	Высокая / High
	R2 CPE2	1480.4	2.49	63.872	0.927	2.612e-06	Высокая / High
	R3 CPE3	2602.5	18.3	8.690	0.546	4.332e-05	Высокая / High
Бусофит/Ti / Busofit/Ti	R0	4.4	—	—	—	—	Высокая / High
	R1 CPE1	18.1	0.02	7559.09	0.646	5.283e-05	Высокая / High
	R2 CPE2	47.7	2.32	68.688	1.000	4.855e-05	Высокая / High
	R3 CPE3	327.4	4.0	39.622	0.722	5.703e-05	Высокая / High
	R4 CPE4	155.6	6291	0.0253	1.000	4.043e-02	Ограниченная / Limited
Бусофит/Ag / Busofit/Ag	R0	3.9	—	—	—	—	Ограниченная / Limited
	R1 CPE1	1.2·10 ⁶	4501	0.0354	0.862	3.067e-06	Ограниченная / Limited
	R2 CPE2	7723.6	17880	0.0089	0.484	5.226e-04	Ограниченная / Limited
Бусофит/Ti/Ag / Busofit/Ti/Ag	R0	1.9	—	—	—	—	Высокая / High
	R1 CPE1	2.4	0.03	4693.99	0.580	1.086e-03	Высокая / High
	R2 CPE2	12.0	162.6	0.9788	0.482	3.474e-02	Высокая / High
	R3 CPE3	42.2	353.7	0.0045	0.915	6.192e-01	Ограниченная / Limited

следованных электродных материалов представлены в табл. 3.

Результаты DRT и ECM согласуются с частотными зависимостями электрофизических характеристик исследованных вариантов суперконденсаторов, представленными на рис. 4, и данными нашей предыдущей работы [14]. Рассчитанные значения ϵ' и σ' относятся к полной электрохимической ячейке и поэтому характеризуют эффективный отклик системы «электрод–электролит–сепаратор», а не собственные свойства углеродной ткани. При этом высокие значения ϵ' на низких частотах обусловлены преимущественно электродной и межфазной поляризацией.

Для ячейки с электродами типа Бусофит/Ti/Ag наблюдаются максимальные значения σ' во всем исследованном диапазоне

и наиболее интенсивный низкочастотный поляризационный отклик при сравнительно малом значении $\tan \delta$.

Такое сочетание соответствует малому значению R_0 и отсутствию большого блокирующего сопротивления. Непосредственное серебрение Бусофита, напротив, сопровождается снижением низкочастотной эффективной проводимости и резким увеличением диэлектрических потерь. Это согласуется с DRT-спектром, в котором доминирует медленный краевой процесс. Можно предположить, что данный эффект связан с тем, что гетерогенная реакция высаживания частиц серебра на поверхности углеродного волокна и титанового покрытия, предварительно сформированного на нем, протекают с участием поверхностных адсорбционных центров различной природы. В результате ин-

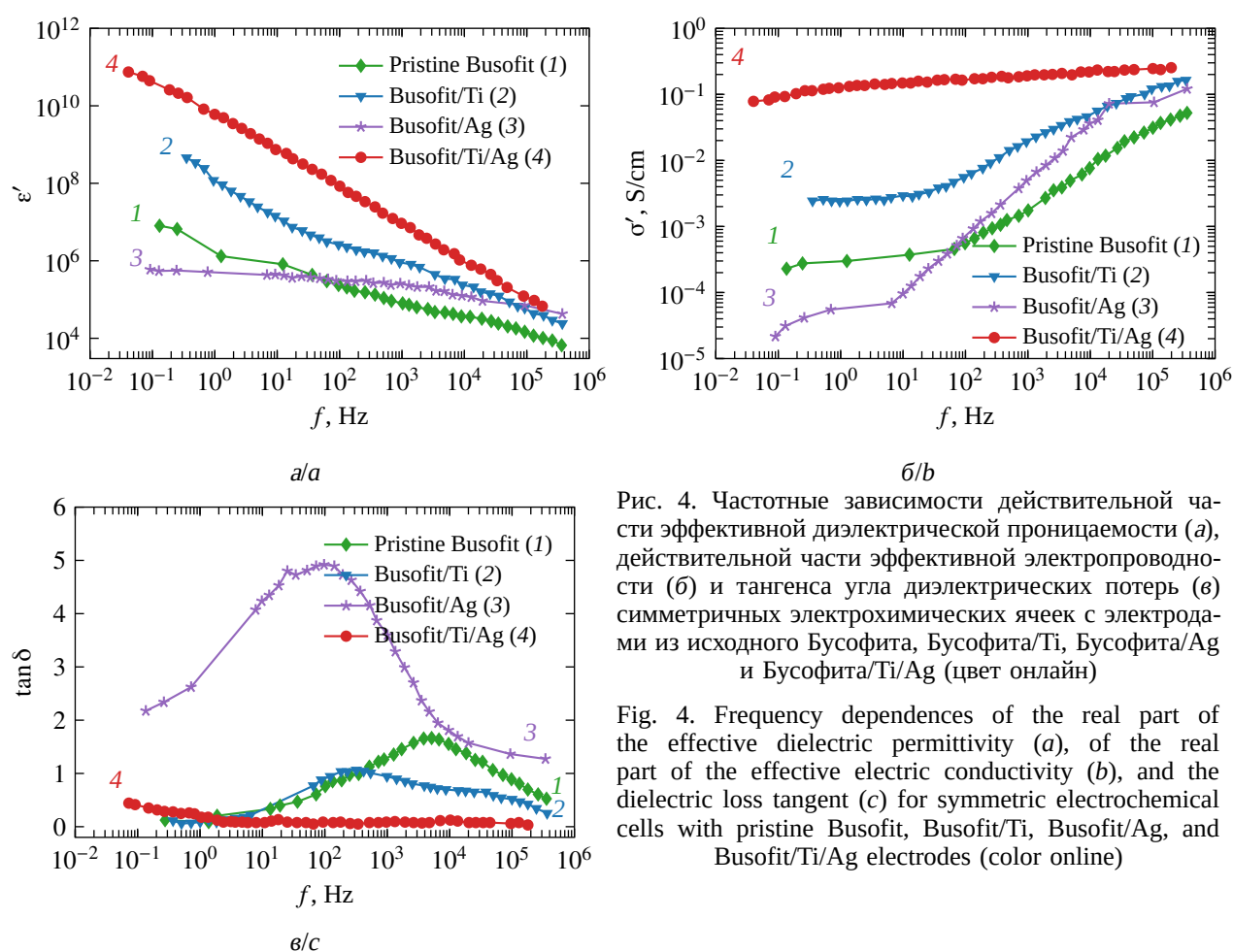


Рис. 4. Частотные зависимости действительной части эффективной диэлектрической проницаемости (а), действительной части эффективной электропроводности (б) и тангенса угла диэлектрических потерь (в) симметричных электрохимических ячеек с электродами из исходного Бусофита, Бусофита/Ti, Бусофита/Ag и Бусофита/Ti/Ag (цвет онлайн)

Fig. 4. Frequency dependences of the real part of the effective dielectric permittivity (a), of the real part of the effective electric conductivity (b), and the dielectric loss tangent (c) for symmetric electrochemical cells with pristine Busofit, Busofit/Ti, Busofit/Ag, and Busofit/Ti/Ag electrodes (color online)

терфейс C/Ag имеет значительно большее по величине электрическое сопротивление, чем интерфейс Ti/Ag. Сравнение электронных фотографий на рис. 1, б, в также указывает на то, что в случае серебрения металлизированной титаном поверхности – частицы Ag в покрытии имеют тенденцию наслаивания одна на другую, тогда как в случае серебрения исходной углеродной ткани этот эффект отсутствует.

Для количественного сопоставления емкостного отклика циклические вольтамперо-

граммы исследованных ячеек, полученные при скорости развертки 10 мВ/с (рис. 5), обрабатывали с учетом площади замкнутой петли. Емкость полной двухэлектродной ячейки рассчитывали по выражению

$$C_{\text{яч}} = \left| \oint IdU \right| / (2v\Delta U), \quad (2)$$

где v – скорость развертки потенциала, ΔU – рабочее окно напряжения. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

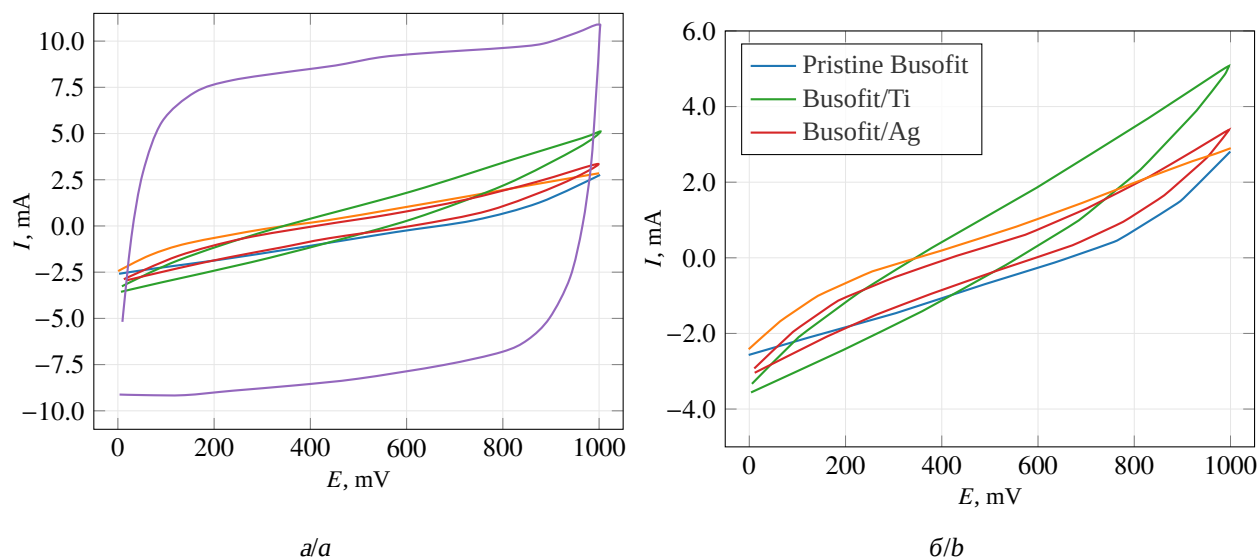


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы исследованных ячеек при скорости развертки 10 мВ/с: а – все образцы; б – увеличенное изображение кривых исходного Бусофита, Бусофита/Ti и Бусофита/Ag (цвет онлайн)

Fig. 5. Cyclic voltammograms of the studied cells at the scan rate of 10 mV·s⁻¹: а – all samples; б – magnified plots for pristine Busofit, Busofit/Ti, and Busofit/Ag (color online)

Таблица 4 / Table 4

Емкостные характеристики, рассчитанные по данным циклической вольтамперометрии
Capacitance characteristics calculated from cyclic voltammetry data

Образец (вид углеродной ткани) / Sample (carbon fabric type)	V, мВ/с / mV/s	Цикл / Cycle	$C_{\text{яч}}$, мФ (± 3 мФ) / C_{cell} , mF (± 3 mF)	m_{Σ} , мг / mg	$C_{\text{уд. эл.}}$, мФ/г / $C_{\text{sp. el.}}$, mF/g	Надежность / Reliability
Бусофит / Busofit	10.0	Оцифровка / Digitization	54	118	230	Оценочная / Estimated
Бусофит/Ti / Busofit/Ti	10.0	3	59	120	246	Приемлемая / Acceptable
Бусофит/Ag / Busofit/Ag	10.0	5	34	132	128	Высокая для последнего цикла / High for the last cycle
	5.0	5	109		413	
Бусофит/Ti/Ag / Busofit/Ti/Ag	10.0	3	784	130	3014	Высокая / High
	5.0	3	869		3343	

Для исходного Бусофита цифровой массив отсутствовал, поэтому координаты кривой восстановлены по исходному графическому изображению; оценочная погрешность $C_{яч}$ составляет ± 3 мФ. Для остальных образцов использованы последние стабилизированные циклы экспериментальных файлов.

При 10 мВ/с емкость полной ячейки составляет 54 мФ для ячейки с исходным Бусофитом, 59 мФ для ячейки с электродами Бусофит/Ti, 34 мФ для ячейки с электродами Бусофит/Ag и 784 мФ для ячейки с электродами Бусофит/Ti/Ag. Следовательно, комбинированное покрытие Ti/Ag увеличивает емкость полной ячейки приблизительно в 13.3 раза по сравнению с титановым покрытием и в 23.3 раза по сравнению с ячейкой на основе углеродной ткани с непосредственным серебрением.

С учетом значений суммарных масс двух электродов удельная емкость полной ячейки для симметричной двухэлектродной ячейки удельная емкость материала одного электрода, в различных вариантах, рассчитанная как $C_{уд. эл} = C_{яч}/2m_{\Sigma}$, составляет 230, 246, 128 и 3014 мФ/г для электродов типа Бусофит, Бусофит/Ti, Бусофит/Ag и Бусо-

фит/Ti/Ag соответственно. Таким образом, нанесение двухслойного покрытия из титана и серебра увеличивает удельную емкость электродов из углеродной ткани типа Бусофит в 13.1 раза.

Увеличение скорости развертки от 5 до 10 мВ/с выявляет существенное различие кинетики двух серебросодержащих систем (рис. 6). Для электрода Бусофит/Ag удельная емкость электрода уменьшается от 413 до 128 мФ/г, т. е. сохраняется только 30.9% емкости. В то же время для электрода вида Бусофит/Ti/Ag соответствующие значения составляют 6685 и 6028 мФ/г, а сохранение емкости достигает 90.1%.

Можно предположить, что подобное увеличение энергоемкости связано с увеличением рабочей поверхности электродов, контактирующей с электролитом. К сожалению, определение удельной поверхности всех видов углеродной ткани (без покрытий и с покрытиями) не проводилось. Поэтому провести количественное сопоставление влияния покрытий, нанесенных на углеродную ткань, на площадь контакта электродов с электролитом не представляется возможным. Однако можно провести качественную оценку. Удельная поверхность ис-

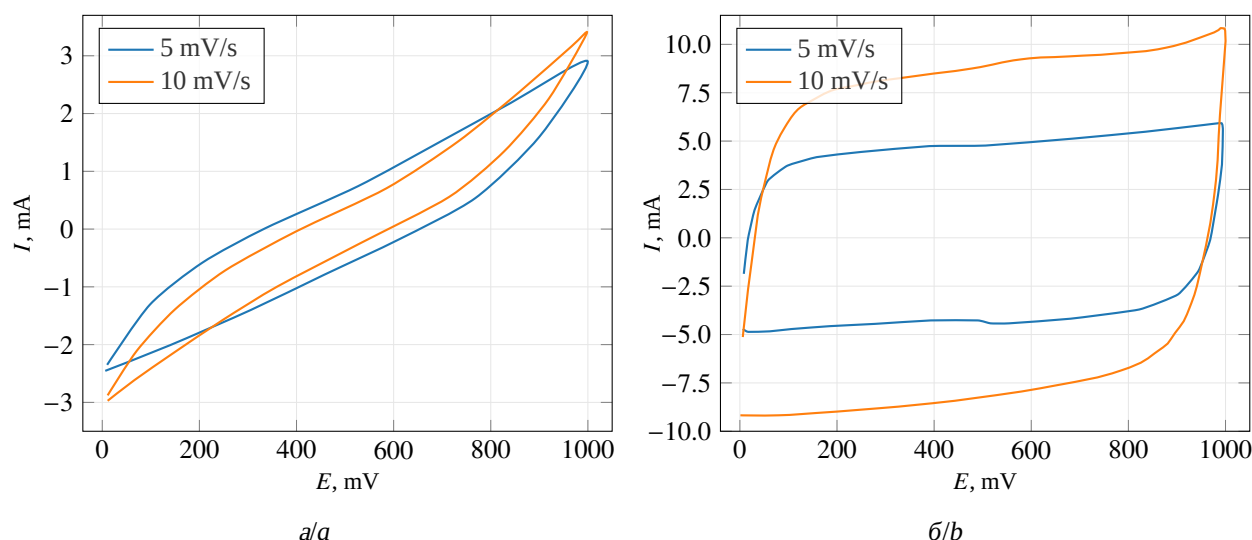


Рис. 6. Влияние скорости развертки потенциала на циклические вольтамперограммы ячеек с электродами Бусофит/Ag (а) и Бусофит/Ti/Ag (б) (цвет онлайн)

Fig. 6. Effect of potential scan rate on cyclic voltammograms of cells with Busofit/Ag (a) and Busofit/Ti/Ag (b) electrodes (color online)

пользованной ткани типа Бусофит в исходном состоянии составляет $850 \text{ м}^2/\text{г}$, а после нанесения титанового покрытия – $205 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. сокращается примерно в 4 раза за счет блокировки внутренних пор на поверхности углеродных волокон слоем титана. Однако при этом удельная емкость возрастает от 230 до 246 мФ/г. Причиной может являться псевдоемкостной эффект, возникающий за счет окисления оставшегося доступным для электролита поверхностного слоя титанового покрытия при накоплении заряда на электроде, который компенсирует снижение площади внутренней поверхности электрода, контактирующей с электролитом, при блокировке титановым покрытием.

Видимо, при нанесении серебра непосредственно на углеродную ткань возникает аналогичный эффект снижения площади поверхности электрода, контактирующей с электролитом, за счет блокировки частицами серебра, которые, в отличие от титана, не формируют при зарядке суперконденсатора электрохимически активного оксидного слоя. То есть в случае электрода Бусофит/Ag ускоряются процессы формирования двойного электрического слоя, но снижается площадь поверхности электрода, контактирующая с электролитом, поскольку увеличение внешней поверхности углеродного волокна за счет высаживания частиц серебра не компенсирует снижения ее площади за счет блокировки внутренних пор углеродного волокна.

В то же время для электрода на основе Бусофит/Ti/Ag снижение удельной поверхности в 4 раза за счет блокировки внутренней поверхности пор углеродных волокон титановым покрытием сопровождается формированием развитой внешней поверхности этих волокон за счет более интенсивного высаживания частиц Ag, по сравнению со случаем их нанесения на поверхность исходной углеродной ткани. При этом в отличие от труднодоступных наноразмерных внутренних пор углеродного волокна формирующаяся внешняя поверхность электрода –

легкодоступная для накопления на ней электрических зарядов. Косвенным подтверждением данного вывода является вид электронных фотографий углеродной ткани после серебрения в исходном состоянии и поверх титанового покрытия (см. рис. 1, б, в).

Об этом свидетельствует и то, что выраженная зависимость отклика электрода вида Бусофит/Ag на изменение скорости развертки потенциала хорошо согласуется с данными DRT-анализа: значительная часть заряда накапливается в медленном процессе (диффузия ионов в оставшиеся открытыми поры в углеродном волокне, составляющие внутреннюю поверхность) и становится доступной только при увеличенном времени поляризации. В то время как для углеродной ткани Бусофит/Ti/Ag титановый подслой формирует более благоприятную межфазную структуру для серебряного покрытия, он также уменьшает последовательное сопротивление и обеспечивает кинетическую доступность накопленного заряда. Поэтому положительный эффект от формирования двухслойного покрытия Ti/Ag на углеродной ткани определяется не только высокой электронной проводимостью серебра, но и состоянием границ углерод–серебро и углерод–титан–серебро. Минимизация межфазного сопротивления улучшает электрохимические свойства. При этом следует иметь в виду, что для псевдоёмкостных и гибридных систем удельная ёмкость пропорциональна удельной поверхности электрода, а макроскопическая проводимость зависит от устойчивости перколяционной сети частиц Ag. Плохая «упаковка» частиц серебра на поверхности исходного углеродного волокна снижает проводимость электрода, в отличие от электрода вида Бусофит/Ti/Ag, у которого она благоприятствует ее росту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместный анализ EIS, DRT, эквивалентных схем, частотных характеристик и циклической вольтамперометрии показывает, что из исследованного ряда наиболее

эффективным способом металлизации электрода является последовательное нанесение на углеродную ткань Ti и Ag. Для электрода вида Бусофит/Ti/Ag одновременно достигаются минимальное последовательное сопротивление $R_0 = 1.87$ Ом, наилучшее качество ЕСМ-описания (RMSE 0.58%), высокая удельная емкость материала одного электрода 3.34 Ф/г при скорости сканирования 10 мВ/с и сохранение 90.2% емкости при увеличении скорости развертки с 5 до 10 мВ/с. Непосредственное нанесение Ag на поверхность углеродной ткани Бусофит уменьшает ее высокочастотное сопротивление, способствует протеканию медлен-

ной блокирующей межфазной поляризации и не обеспечивает сопоставимого улучшения емкостных характеристик.

Полученные результаты показывают, что положительный эффект комбинированного металлического покрытия определяется не только высокой электронной проводимостью серебра, но и формированием кинетически благоприятной для переноса заряда границы углерод–титан–серебро, а также развитой перколяционной сетью частиц серебра на поверхности металлизированной титаном углеродной ткани, полученной при оптимизированном режиме химического серебрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синютин С. А., Леонова А. В. Экспериментальное исследование электродов из углеродной ткани для регистрации электрических биосигналов // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 14, № 1. С. 41–46.
2. Hu X. H., Liu X. J., Li B., Guo R. T. Research Progress on Nickel-Based Materials in Supercapacitors: A Review of Electrode Materials and Device Properties // Small. 2026. Vol. 22, № 8. Art. e12830. <https://doi.org/10.1002/smll.202512830>
3. Sahoo A., Sahoo S., Kumar R. Recent advances in carbon-based materials for supercapacitors: Synthesis, electrochemical properties, and impact of machine learning // Journal of Materials Chemistry A. 2026. Vol. 14, № 18. P. 10569–10598. <https://doi.org/10.1039/d5ta09687a>
4. Слепцов В. В., Зинин Ю. В., Дителева А. О. Перспективы развития мобильной энергетики // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33, № 1. С. 28–30.
5. Слепцов В. В., Гоффман В. Г., Дителева А. О., Ревенок Т. В., Дителева Е. О. Физическая модель электродного материала для гибридных конденсаторов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59, № 2. С. 149–154.
6. Ma J., Ma H., Zhang S., Han L., Gao H., Wen D. Boosting electrothermal conversion coefficient of carbon fibers for de-icing applications through Ni-Cu co-deposition on carbon fibers // Applied Thermal Engineering. 2026. Pt. 1. Art. 130901. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2026.130901>
7. Гоффман В. Г., Саратцева А. Р., Байняшев А. М., Максимова Л. А., Гороховский А. В. Электродные материалы с электрохимически активными титанатными покрытиями, выращенными на поверхности титановой фольги // Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 29–38. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-29-38>
8. Al-Swayih A. A. The electrochemical behavior of titanium improved by nanotubular oxide formed by anodization for biomaterial applications: A review // Oriental Journal of Chemistry. 2016. Vol. 32, № 6. P. 2841–2856. <https://doi.org/10.13005/ojc/320602>
9. Bonilla S. H., Zinola C. F. Changes in the voltammetric response of titanium electrodes caused by potential programmes and illumination // Electrochimica Acta. 1998. Vol. 43, № 3-4. P. 423–426. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00074-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00074-1)
10. Мосин О. В., Игнатов И. Коллоидное серебро в бионанотехнологии // Биотехносфера. 2012. № 5–6 (23–24). С. 49–55.
11. Раствор для химического серебрения диэлектрических подложек : А. с. 891588 СССР : М. Кл.³ С 03 С 17/06 / В. П. Плетнева, О. К. Ботвинкин, В. П. Плетнев, Е. П. Плетнева, В. Ф. Столбова. № 2833492 ; заявл. 17.08.1979 ; опубл. 23.12.1981, Бюл. № 47. 4 с.
12. Kelly E. J. Electrochemical Behavior of Titanium // Modern Aspects of Electrochemistry / ed. by J. O'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White. New York : Plenum Press, 1982. № 14, ch. 5. P. 319–424.
13. Матюшин М. А., Юдина Т. Ф., Ершова Т. В. Разработка способа непосредственного серебрения титана // Известия вузов, Химия и химическая технология. 2016. Т. 59, вып. 1. С. 46–50. <https://doi.org/10.6060/tcct.20165901.5233>
14. Гоффман В. Г., Слепцов В. В., Гороховский А. В., Горишков Н. В., Ковынева Н. Н., Севрюгин А. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Макарова А. Д., Зо Лвин Ч. Накопители энергии с бусофитовыми электродами, модифицированными титаном // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 1. С. 20–32. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32>

REFERENCES

1. Sinyutin S. A., Leonov A. V. Experimental study of carbon fiber electrodes for recording electrical biosignals. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2014, vol. 14, no. 1, pp. 41–46 (in Russian).
2. Hu X. H., Liu X. J., Li B., Guo R. T. Research Progress on Nickel-Based Materials in Supercapacitors: A Review of Electrode Materials and Device Properties. *Small*, 2026, vol. 22, no. 8, art. e12830. <https://doi.org/10.1002/sml.202512830>
3. Sahoo A., Sahoo S., Kumar R. Recent advances in carbon-based materials for supercapacitors: Synthesis, electrochemical properties, and impact of machine learning. *Journal of Materials Chemistry A*, 2026, vol. 14, no. 18, pp. 10569–10598. <https://doi.org/10.1039/d5ta09687a>
4. Sleptsov V. V., Zinin Yu. V., Ditileva A. O. Prospects for the development of mobile energetics. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2019, vol. 33, no. 1, pp. 28–30 (in Russian).
5. Sleptsov V. V., Goffman V. G., Ditileva A. O., Revenok T. V., Ditileva E. O. A Physical Model of Electrode Material for Hybrid Capacitors. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2024, vol. 60, no. 2, pp. 212–217. <https://doi.org/10.1134/S2070205123700302>
6. Ma J., Ma H., Zhang S., Han L., Gao H., Wen D. Boosting electrothermal conversion coefficient of carbon fibers for de-icing applications through Ni-Cu co-deposition on carbon fibers. *Applied Thermal Engineering*, 2026, pt. 1, art. 130901. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2026.130901>
7. Goffman V. G., Saratseva A. R., Bainyashev A. M., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V. Electrode materials with electrochemically active titanate coatings grown on the surface of titanium foil. *Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 29–38 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-29-38>
8. Al-Swayih A. A. The electrochemical behavior of titanium improved by nanotubular oxide formed by anodization for biomaterial applications: A review. *Oriental Journal of Chemistry*, 2016, vol. 32, no. 6, pp. 2841–2856. <https://doi.org/10.13005/ojc/320602>
9. Bonilla S. H., Zinola C. F. Changes in the voltammetric response of titanium electrodes caused by potential programmes and illumination. *Electrochimica Acta*, 1998, vol. 43, no. 3–4, pp. 423–426. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00074-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00074-1)
10. Mosin O. V., Ignatov I. Colloidal argentum in bionanotechnology. *Biotehnosfera*, 2012, no. 5–6 (23–24), pp. 49–55 (in Russian).
11. SU 891588 C 03 C 17/06. Solution for chemical silvering of dielectric substrates, 1981.
12. Kelly E. J. Electrochemical Behavior of Titanium. In: Bockris J. O'M., Conway B. E., White R. E., eds. *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York, Plenum Press, 1982, no. 14, ch. 5, pp. 319–424.
13. Matyushin M. A., Yudina T. F., Ershova T. V. Development of direct method of titanium silvering. *ChemChemTech*, 2016, vol. 59, no. 1, pp. 46–50. <https://doi.org/10.6060/tcct.20165901.5233>
14. 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). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32>

Поступила в редакцию 27.06.2026; одобрена после рецензирования 03.08.2026;
принята к публикации 17.08.2026; опубликована 30.09.2026
The article was submitted 27.06.2026; approved after reviewing 03.08.2026;
accepted for publication 17.08.2026; published 30.09.2026