

**А. Р. Саратцева, В. Г. Гоффман, Л. А. Максимова,
А. Д. Макарова, А. В. Гороховский**

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ТКАНЕЙ С ПОКРЫТИЯМИ
ИЗ ТЕРМОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИТАНА**

Ключевые слова: гибридные электродные материалы, углеродные ткани, покрытия, термохимическое модифицирование, электрические свойства.

Изучен процесс формирования на поверхности металлизированных титаном углеродных тканей электрохимически активных покрытий на основе различных титанатов в ходе последовательной химической обработки в концентрированных водных растворах кислоты, щелочи и сульфата марганца, а также дополнительной термической обработки полученных покрытий в атмосфере аргона. Изучены состав и структура покрытий, на различных этапах термохимической обработки. Показано, что оптимальным является режим химической обработки металлизированной титаном углеродной ткани с использованием растворов HCl (1M, 3 мин), KOH (6M, 5 мин) и MnSO₄ (0,02M, 30 мин). При этом, при увеличении времени обработки в растворах кислоты и щелочи, происходит частичное или полное растворение металлического покрытия. Выявлено, что в результате обжига в инертной атмосфере (Ar) аморфные пленки, полученные в результате предварительной химической обработки титанового покрытия, приобретают однородную кристаллическую структуру голландитоподобного твердого раствора $K_xMn_yTi_{8-y}O_{16}$ с примесью гексатитаната калия (K₂Ti₆O₁₃). Керамическое покрытие, имеющее более однородную структуру, может быть получено в результате термической обработки при 950 °C. Методами импедансной спектроскопии исследованы электрофизические свойства полученных гибридных электродных материалов в составе макетных образцов суперконденсаторов с 5% водным раствором KCl, использованным в качестве электролита. Показано, что спектры импеданса исследованных модельных суперконденсаторных ячеек, в диапазоне частот от 30 Hz до 3 MHz демонстрируют поведение, характерное для ионно-проводящих материалов с выраженной неидеальностью ёмкостного отклика. С использованием эквивалентной схемы, предложенной для интерпретации полученных результатов исследованных электрохимических систем, показано, что у гибридных электродных материалов, полученные в результате химической и термической обработки существенно роль играют диффузионные процессы переноса заряда. Методом циклической вольтамперометрии показано, что в результате формирования электрохимически активного покрытия - окна потенциалов макетных образцов суперконденсаторов увеличивается от 1,5 до 2 В. При этом, удельная энергоёмкость конденсаторной ячейки возрастает от 12,9 до 16,7 мА·ч/г.

**A. R. Saratseva, V. G. Goffman, L. A. Maximova,
A. D. Makarova, A. V. Gorokhovskiy**

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HYBRID ELECTRODE MATERIALS BASED
ON THERMO-CHEMICALLY MODIFIED CARBON FABRICS COATED WITH TITANIUM**

Keywords: hybrid electrode materials, carbon fabrics, coatings, thermo-chemical modification, electrical properties.

The formation of electrochemically active coatings based on various titanates on the surface of titanium-metallized carbon fabrics was studied using sequential chemical treatment in concentrated aqueous solutions of acid, alkali, and manganese sulfate, as well as additional heat treatment of the resulting coatings in an argon atmosphere. The composition and structure of the coatings obtained were studied at various stages of thermochemical treatment. It was shown that the optimal chemical treatment regime for titanium-metallized carbon fabrics included a use of HCl (1 M, 3 min), KOH (6 M, 5 min), and MnSO₄ (0.02 M, 30 min) solutions. With increasing treatment time in acid and alkali solutions, partial or complete dissolution of the metal coating occurred. It was found that, as a result of firing in an inert atmosphere (Ar), amorphous films obtained after preliminary chemical treatment of the titanium coating acquired a homogeneous crystalline structure of the hollandite-like solid solution $K_xMn_yTi_{8-y}O_{16}$ with an admixture of potassium hexatitanate (K₂Ti₆O₁₃). A ceramic coating with a homogeneous structure could be obtained as a result of heat treatment at 950 °C/0,5h. Impedance spectroscopy was applied to study the electrical properties of the obtained hybrid electrode materials in the composition of prototype supercapacitor samples with a 5% KCl aqueous solution used as an electrolyte. It was shown that the impedance spectra of the studied model supercapacitor cells, in the frequency range from 30 Hz to 3 MHz, exhibited behavior characteristic of ion-conducting materials with a pronounced non-ideality of the capacitive response. Using an equivalent circuit proposed for interpreting the results obtained from the studied electrochemical systems, it was demonstrated that diffusion charge transfer processes play a significant role in hybrid electrode materials obtained as a result of chemical and thermal treatment. Cyclic voltammetry demonstrated that the formation of an electrochemically active coating increased the potential window of the supercapacitor prototypes from 1,5 to 2 V. The specific energy capacity of the capacitor cell increased from 12.9 to 16.7 mA·h/g at a scanning rate of 10 mV/s.

Спрос на гибкую портативную электронику постоянно растет. При этом встает вопрос об увеличении энергоёмкости накопителей энергии, используемых в этих устройствах [1, 2]. Разнообразие этих

устройств требует использование различных подходов и поиск оптимальных решений для обеспечения длительной автономной работы (батареи) или крат-

современного хранения больших мощностей (суперконденсаторы). Одним из путей увеличения рабочих характеристик таких систем является поиск новых электродных материалов, характеризующихся повышенной энергоемкостью при накоплении заряда.

Рулонированные электродные материалы представляют особый интерес. В этой связи, углеродные ткани, имеющие высокую электропроводность и удельную поверхность, являются наиболее перспективной основой для создания высокоэффективных портативных накопителей энергии, сочетая в себе все необходимые характеристики [3, 4]. Кроме того, углеродные электроды обладают высокой электрохимической стабильностью, что делает их идеальными для применения в источниках тока и суперконденсаторах [4, 5].

Однако, главным недостатком таких материалов является относительно высокое электрическое сопротивление углеродных тканей и относительно низкая адсорбционная способность по отношению к ионам [6]. Для решения этих проблем традиционно используют металлизацию поверхности углеродных тканей с использованием технологий вакуумного напыления, гальванического осаждения и газоразрядных реакций с участием металлоорганических соединений [7-9], а также химическое (термохимическое модифицирование) [10-11].

С другой стороны, большой интерес представляют гибридные электродные материалы. В таких системах сочетается два механизма накопления заряда: накопление в двойном электрическом слое и за счет поляризационных эффектов, связанных с использованием в составе электродного материала компонентов, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью и одновременно высокой ионообменной способностью по отношению к катионам раствора электролита. В качестве примера гибридных электродных материалов можно рассмотреть электрохимически активные покрытия, сформированные на поверхности углеродных тканей и углеродных нанотрубок и состоящие из нанопроволок SiC и углеродных нанотрубок [12], кораллоподобных частиц MnO₂ [13], а также частиц CuO [14] и Ni(OH)₂ [15], нанотрубок Fe₂O₃ [16], гетероструктурных частиц типа «ядро-оболочка» TiO₂@MoS₂ [17] и WO_{3-x}@Au@MnO₂ [18], а также разнообразные оксиды переходных металлов и их комбинаций [19, 20].

Емкость накопителей с гибридными электродами на основе углеродных тканей с электрохимически активными покрытиями существенно превышает емкость конденсаторных структур при более высоких значениях рабочего напряжения, даже при использовании водных электролитов [21]. При этом, увеличение рабочего напряжения связано с распределением потенциала в диэлектрической пленке на поверхности электродов (псевдоемкостные суперконденсаторы).

В наших предыдущих исследованиях было показано, что электрохимические системы на основе углеродной ткани с покрытиями из титана, нанесенного методом магнетронного напыления с последующим модифицированием в концентрированных водных растворах кислот и щелочей, позволяет значительно увеличить емкостные характеристики электродов

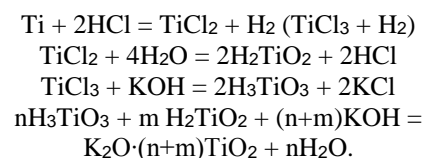
[22]. Химическая обработка поверхности титанового покрытия приводит к выращиванию на поверхности титана пленки диэлектрика со структурой квазиаморфного полититаната калия (ПТК), имеющего слоистую структуру, определяющую высокую поляризуемость ($\epsilon \sim 10^4$) и ионообменную емкость по калию.

Однако термодинамически нестабильная структура полититаната калия приводит к нестабильности ее электрохимического поведения (зарядно-разрядных характеристик). С другой стороны, известно, что полититанат калия, модифицированный в водных растворах солей переходных металлов (М) при последующей термической обработке кристаллизуется, формируя термодинамически устойчивую голландитоподобную туннельную структуру твердого раствора K_xM_yTi_{8-y}O₁₆, который имеет еще более высокие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 10^5-10^8$) при сохранении высокой ионообменной способности [23, 24].

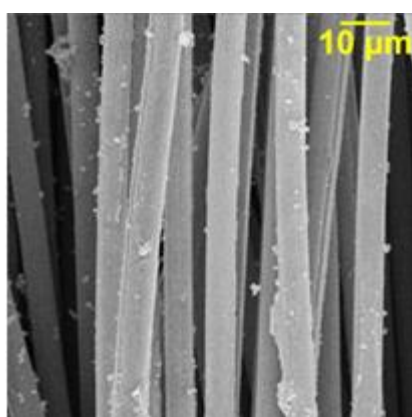
В связи с вышесказанным, целью данной работы было исследование возможности получения на металлизированной титаном углеродной ткани поверхностной пленки диэлектрика с термодинамически устойчивой кристаллической структурой за счет последовательной химической обработки в водных растворах HCl, KOH и сульфата марганца, а затем – термической обработки в инертной атмосфере. При этом важной частью работы являлось изучение электрохимических свойств полученного электродного материала в водном растворе KCl.

На рис. 1 представлены электронные фотографии образцов углеродной ткани, полученные в результате химической обработки с использованием различных режимов модифицирования и последующей термической обработки при различных температурах в инертной атмосфере (Ar). Результаты исследования показывают, что оптимальный режим, обеспечивающий формирование однородного покрытия на поверхности углеродных волокон, предполагает химическую обработку углеродной ткани с титановым покрытием в водных растворах HCl и KOH в течение 3 и 5 минут соответственно.

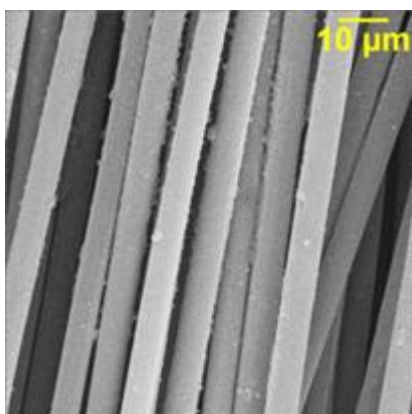
Увеличение времени модифицирования титанового покрытия в кислоте до 5 минут и в щелочи до 7 минут, приводит к тому, что химическое взаимодействие титана с водными растворами протекает более интенсивно и сопровождается почти полным растворением титана в растворе HCl с последовательным протеканием реакций [25, 26]



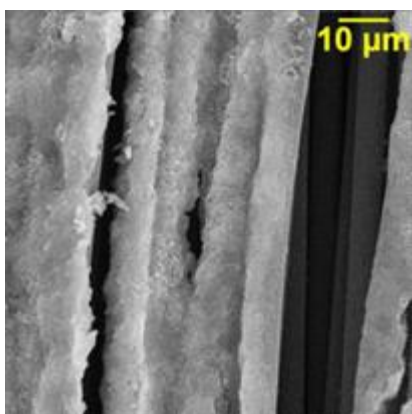
Конечным продуктом этих реакций является квазиаморфный неорганический полимер (полититанат калия, ПТК [24]). При этом, в случае более длительной выдержки углеродной ткани в растворах кислоты (5 мин.) и щелочи (7 мин.) частицы ПТК интенсивно формируются не только на поверхности, но и в растворе и интенсивно высаживаются в пространстве между углеродными волокнами (рис. 1в).



(а)



(б)



(в)

Рис. 1 – Электронные микрофотографии углеродной ткани после химической и термической обработки с использованием различных режимов. (а): HCl (3 мин.) + KOH (5 мин.) + MnSO₄ + 700 °C; (б) - HCl (3 мин.) + KOH (5 мин.) + MnSO₄ + 950 °C; (в) - HCl (5 мин.) + KOH (7 мин.) + MnSO₄ + 950 °C

Fig. 1 – Electron micrographs of carbon fabric chemically and heat treated using various regimes. (a): HCl (3 min.) + KOH (5 min.) + MnSO₄ + 700 °C/1 h; (b) - HCl (3 min.) + KOH (5 min.) + MnSO₄ + 950 °C/1 h; (c) - HCl (5 min.) + KOH (7 min.) + MnSO₄ + 950 °C

После дополнительного обжига в инертной атмосфере на химически модифицированных углеродных волокнах с металлизированной титаном поверхностью формируется слой голландитоподобного твер-

дого раствора, имеющего стабильную кристаллическую структуру [24], достаточно однородную, в случае химической обработки ткани по оптимальному режиму (рис. 1б). Рентгеновские дифрактограммы образцов углеродной ткани с покрытием после химической и термической обработки показывают, что полученные покрытия, независимо от режима обработки, сформированы голландитоподобным твердым раствором $K_xM_yTi_{8-y}O_{16}$.

Покрытие, полученное после обжига в атмосфере аргона при 950 °C, выглядит более однородным, чем после обжига при 700 °C (рис. 1а и 1б), предположительно благодаря процессу спекания частиц голландитоподобного твердого раствора при $T > 900$ °C [23, 24].

В этой связи, образцы углеродной ткани, полученные с использованием оптимальных режимов химической обработки (HCl (3 мин.) + KOH (5 мин.) + 0,02M MnSO₄) и обжига в инертной атмосфере (950 °C), были далее использованы для изготовления макетных образцов суперконденсаторных ячеек.

Электрофизические и электрохимические свойства полученных ячеек были исследованы в сопоставлении с макетными образцами, изготовленными из базовой углеродной ткани, имеющей титановое покрытие. Годографы импеданса для обоих видов образцов характеризуются сжатыми полуокружностями с наклоном, отличным от 90°, а также отсутствием идеально вертикального участка, что указывает на распределение времен релаксации и отклонение от поведения идеального RC-элемента.

Для интерпретации экспериментальных данных, по аналогии с работами [21, 22], была использована эквивалентная схема вида: $R_s - (R_b \parallel CPE_b) - CPE_{el}$, включающая: R_s – частотно независимое последовательное сопротивление измерительной цепи и контактов; параллельную цепочку, состоящую из омического сопротивления R_b и элемента постоянного сдвига фазы CPE_b , который описывает объёмный (зёрненный) импеданс материала; а также элемента CPE_{el} , который учитывает низкочастотную электродную и межфазную поляризацию. Использование элементов постоянной фазы

$$Z(CPE) = \{Q \cdot (i\omega)^n\},$$

где Q – константа CPE, n – показатель степени (фазочастотный коэффициент), оправдано выраженной частотной дисперсией ёмкости и немонотонным поведением диэлектрических потерь. При этом, при анализе полученных результатов следует учитывать следующие положения: при $n = 1$ CPE эквивалентен идеальному конденсатору; CPE описывает диффузионный процесс при $n = 0.5$; а при $n = 0$ CPE эквивалентен идеальному резистору. Промежуточные значения n свидетельствуют о более сложных по своему механизму процессах переноса заряда и релаксационных процессов.

Параметры эквивалентной схемы (табл. 1), вычисленные с помощью программы Zview 2.9, демонстрируют существенные различия между исследованными образцами.

Для образца № 1 наблюдается умеренное снижение величины n_b , относительно 1 (поведение – близкое к поведению идеального конденсатора) тогда как

образец № 2 (электроды, обожжённые в Ar после обработки в растворах кислоты, щелочи и сульфата марганца) характеризуется выраженной «неидеальностью» (значение n_b – близко к 0,5), что свидетельствует о существенной роли диффузионных процессов переноса заряда через межзеренные и межфазные границы. При этом увеличивается и резистивный эффект, связанный с электродной поляризацией (снижается величина n_{el}), а объемное сопротивление ячейки снижается, видимо за счет того, что адсорбция ионов K^+ из раствора электролита на поверхности голландитоподобного твердого раствора происходит легче, чем на поверхности титана.

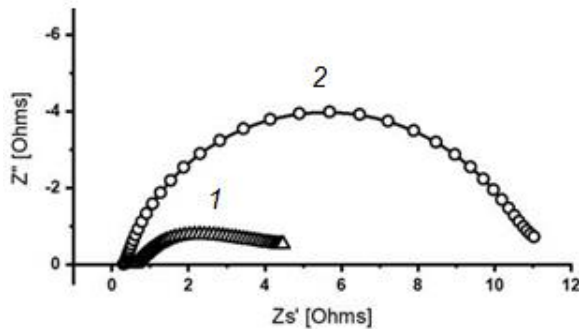


Рис. 2 - Годографы импеданса для электро-химических ячеек на основе углеродной ткани с покрытием из Ti до (1) и после химического модифицирования в водных растворах HCl, KOH и сульфата Mn и термической обработки при 950 °C в атмосфере Ar (2)

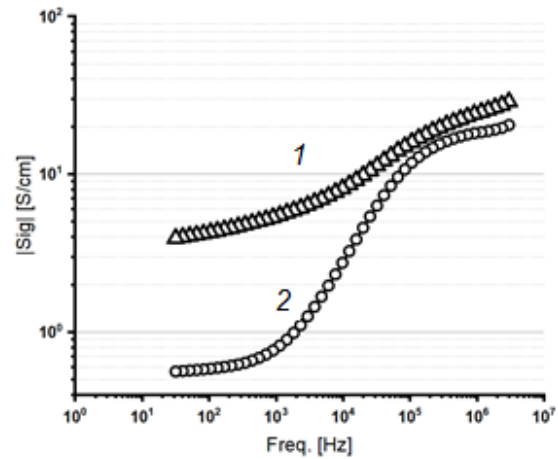
Fig. 2 – Cole-Cole diagrams of electrochemical cells based on carbon fabrics before (1) and after the chemical treatment with aqueous solutions of HCl, KOH and Mn sulfate and thermal treatment in the Ar atmosphere at 950 °C

Таблица 1 - Параметры эквивалентной схемы, полученные из аппроксимации данных импеданса

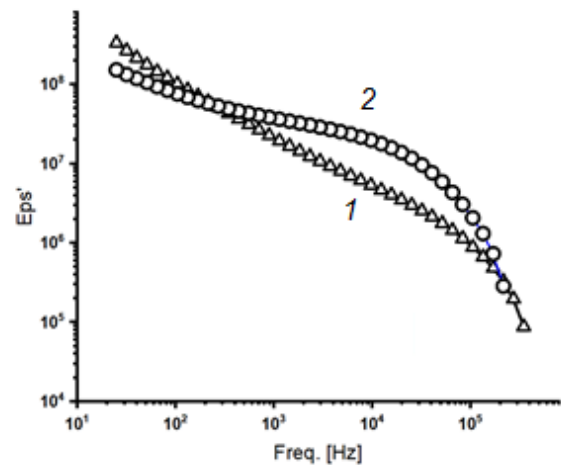
Table 1 – Parameters of the equivalent scheme, obtained with approximation of the impedance data.

№	R_s , Ом	R_b , Ом	$Q_b \cdot 10^5$, Ом·с ⁿ	n_b	Q_{el} , Ом·с ⁿ	n_{el}
1	0,315	10,2	4,9	0,83	0,169	0,40
2	0,587	2,9	71,3	0,58	0,151	0,33

Анализ частотной зависимости проводимости макетных образцов суперконденсаторов, $\sigma(f)$ (рис. 3а), показывает, что проводимость в низкочастотной области существенно снижается после формирования на поверхности металлизированной углеродной ткани покрытия из голландитоподобного твердого раствора. Однако, с увеличением частоты наблюдается резкий рост проводимости, что характерно для прыжковой ионной проводимости в твёрдых электролитах и указывает на существенную роль покрытия, полученного на поверхности углеродных волокон, в формировании электродного потенциала.



(а)



(б)

Рис. 3 - Частотные зависимости проводимости (а), диэлектрической проницаемости (б) и диэлектрических потерь ($tg\delta$) электрохимических ячеек на основе металлизированной титаном углеродной ткани до (1) и после (2) химической и термической обработки

Fig. 3 - Frequency dependences of conductivity (Sig) and dielectric constant (Eps) of the electrochemical cells based on titanium-metallized carbon fabric before (1) and after (2) chemical and thermal treatment

Диэлектрическая проницаемость для обоих вариантов ячеек, $\epsilon'(f)$ (рис. 3б), достигает высоких значений (10^6 – 10^8), что может быть обусловлено накоплением пространственного заряда и проявлением эффекта Максвелла–Вагнера [25]. При увеличении частоты наблюдается резкое снижение величины ϵ' , соответствующее переходу к объёмному отклику.

На рис. 4 приведены вольтамперные кривые циклирования макетных суперконденсаторов, собранных на основе электродов исходной углеродной ткани с титановым покрытием и на основе образцов этой ткани, полученных после ее химической и термической обработки. Циклическая вольтамперметрия макетных образцов суперконденсаторов была выполнена при скорости развертки 10 мВ/с в активном окне потенциалов

$\Delta U \approx 1$ В. Форма CV-кривых (рис. 4) различается для образцов, изготовленных на основе металлизированной углеродной ткани до и после термохимической модификации поверхности, отражая различие механизмов накопления заряда.

При многократном циклировании рабочее напряжение макетных образцов обоих типов ячеек может увеличиваться до 1,5 В, однако только макетный образец на основе углеродной ткани с покрытием из голландитоподобного твердого раствора, сохраняет способность к циклированию при амплитуде вплоть до 2 В.

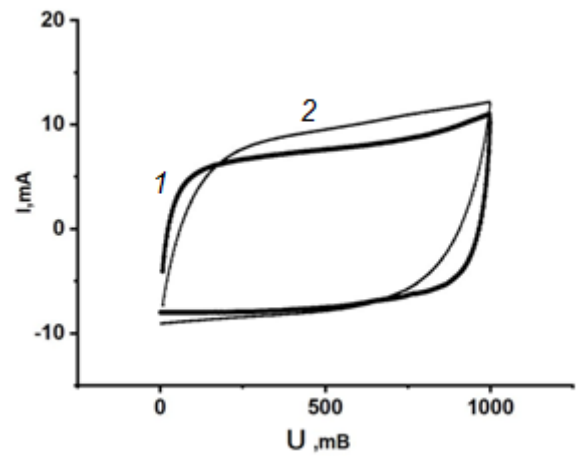
Увеличение рабочего напряжения макетных образцов на основе углеродной ткани с голландитоподобным покрытием может быть связано с распределением потенциала в структуре покрытия, способного накапливать большое количество ионов калия.

Данный эффект связан с тем, что кристаллическая решетка голландитоподобных структур сформирована двойными октаэдрическими цепями, которые, соединяясь вершинами, образуют туннели, заполненные ионами щелочных металлов [27]. При этом, в исходном стехиометрическом состоянии туннельные позиции катионов щелочных металлов заполнены не больше, чем на половину [28], что определяет высокую ионообменную способность подобных структур.

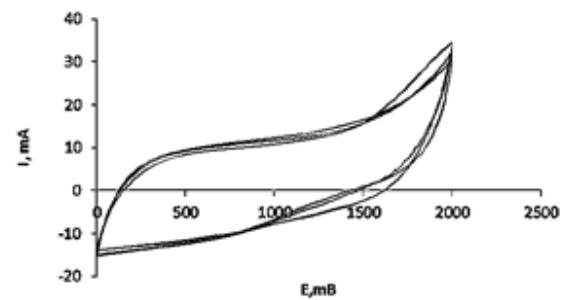
Кроме того, увеличению окна потенциалов может способствовать то, что структурно однородное кристаллическое покрытие толщиной около 1 мкм, сформированное на поверхности углеродных волокон, препятствует прямому контакту электролита и углеродной ткани (электролизу).

Количественная оценка накопленного заряда и ёмкостных характеристик (смотри таблицу 2) была выполнена на основе данных циклической вольтамперометрии при скорости развертки 10 мВ/с в активном окне потенциалов $\Delta U \approx 1.0$ В. Для исключения неоднозначности, связанной с различием в активном окне потенциалов $\Delta U \approx 1.0$ В. Для исключения неоднозначности, связанной с различием рабочих окон и конфигураций ячеек, энергетические характеристики представлены в виде удельного накопленного заряда Q_{sp} (мА·ч/г), который при фиксированном окне потенциалов численно эквивалентен Вт·ч/кг. Такой подход позволяет корректно сопоставлять образцы между собой без привлечения приближённых оценок энергии, чувствительных к форме вольтамперограмм и поляризационных эффектам.

Сопоставление данных импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии демонстрирует их внутреннюю согласованность. Образец №2 (углеродная ткань с термообработанным химически модифицированным титановым покрытием) имеет максимальные значения C_{sp} и Q_{sp} , однако характеризуется более широким диапазоном варьирования частотной зависимости величины диэлектрических потерь, что свидетельствует о существенном увеличении псевдоёмкости и роли межфазных процессов при накоплении заряда.



(а)



(б)

Рис. 4 - Циклические вольтамперограммы суперконденсаторных ячеек при скорости развертки потенциала 10 мВ/с: (а) для образцов №№ 1 и 2 в окне $\Delta U \approx 1.0$ В; (б) для образца №2 при окне потенциалов до 2.0 В

Fig. 4 - Cyclic voltammograms of supercapacitors at a potential scan rate of 10 mV/s: (a) comparative CV for the samples No1 and 2 in a window $\Delta U \approx 1.0$ V; (b) cyclic stability of capacitance with a potential window extended up to 2.0 V for the sample No2

Таблица 2 - Ёмкостные и зарядовые характеристики, полученные из CV-измерений ($\Delta U \approx 1.0$ В). S – геометрическая площадь образца ткани, m – масса образца ткани, C – полная ёмкость ячейки, C_{sp} – удельная ёмкость, Q_{sp} – удельная энергоемкость (мА·ч/г)

Table 2 - Capacitive and charge characteristics obtained from CV measurements ($\Delta U \approx 1.0$ V). S is a geometric area of the tissue sample, m is a mass of the tissue sample, C is the total cell capacity, C_{sp} is a specific capacity, Q_{sp} is the specific energy capacity (mА·h/g)

№	C, Ф	m, мг	S, см2	C_{sp} , Ф/г	C_{sp} , Ф/см2	Q_{sp} , мА·ч/г
1	1,39	60	1,13	46,4	1,23	12,9
2	1,44	48		60,2	1,28	16,7

Ёмкость образцов макетных суперконденсаторов на основе углеродной ткани с покрытием из голландитоподобного твердого раствора $K_xMn_yTi_{8-y}O_{16}$ по всей величине (1280 мФ/см²) превышает удельные характеристики известных из литературы образцов

суперконденсаторов с гибридными электродами, содержащими электрохимически активные компоненты: TiO_2/C (3,2 мФ/см² [26]), SiC/C (23 мФ/см² [12]), $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ (278 мФ/см² [15]), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ (237 мФ/см², [16]). (MoO_3 , Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23})/C (985 мФ/см² [20]). Следует также отметить, что в вышеупомянутых работах также удавалось увеличить окно потенциалов работы суперконденсаторов до 2 В, что указывает на аналогичный механизм формирования потенциала в гибридных электродах данного типа.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Химическое модифицирование поверхности углеродной ткани с покрытием из титана с использованием водных растворов HCl (1 М, 3 мин.), KOH (6 М, 5 мин.) и MnSO_4 (0,02 М, 30 мин.) с последующей термической обработкой при 950 °С (30 мин.) позволяет сформировать на поверхности углеродных волокон однородное кристаллическое покрытие, состоящее, по данным РФА, из голладнитоподобного твердого раствора $\text{K}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{8-y}\text{O}_{16}$, представляющего собой высокополяризуемый диэлектрик (твердый электролит) релаксорного типа.

2. Покрытие, сформированное на поверхности металлизированной (Ti) углеродной ткани в результате химической и термической обработки, позволяет использовать полученную ткань в качестве гибкого гибридного электродного материала, характеризующегося повышенной энергоемкостью за счет накопления заряда, как в двойном электрическом слое, так и за счет поляризационных эффектов. При этом, емкость единицы геометрической площади поверхности углеродной ткани с электрохимически активным покрытием составляет 1,28 Ф/см², а удельная энергоемкость 16,7 мА·ч/г, при сохранении способности к циклированию с амплитудой напряжения 2 В, что превышает характеристики других известных типов аналогичных гибридных электродных материалов на основе углеродных тканей с покрытиями в водных растворах электролитов.

Экспериментальная часть

В качестве основы для формирования электродного материала использовали углеродную ткань марки «Бусофит» ТМ-04 ® (удельная поверхность 850 м²/г) с титановым покрытием, нанесенным методом вакуумного магнетронного напыления, согласно методике работы [7] (образец предоставлен В.В. Слепцовым, МАИ). Углеродную ткань в соответствии с рекомендациями работ [21, 22] последовательно подвергали химической обработке в водных растворах HCl (1М) и KOH (6М) с использованием двух режимов: 1) раствор HCl (3 мин.) + раствор KOH (5 мин.), и 2) раствор HCl (5 мин.) + раствор KOH (7 мин.), которые позволяли получить на поверхности титанового покрытия пленки полититаната калия.

Далее поверхность полученных покрытий модифицировали путем обработки образцов ткани в 0,02М водном растворе $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при pH=10 в течение 4ч при постоянном перемешивании [24]. При этом, после каждого этапа химической обработки, образцы ткани промывали дистиллированной водой (250 мл

на 1 см² углеродной ткани) при перемешивании пропеллерной мешалкой (50 оборотов в минуту, 30 мин).

По окончании процесса химического модифицирования извлеченные из воды образцы углеродной ткани с полученными покрытиями просушивали в сушильном шкафу при 50 °С/4ч и подвергали термической обработке в трубчатой электропечи СУ-Т1600-50I-Т в потоке аргона (чистота 99,9%) при температуре 700 или 950 °С в течение 0,5 ч и охлаждали до комнатной температуры.

Из образцов углеродной ткани пробковым сверлом вырубали электроды диаметром 1,2 см и формировали симметричные электрохимические ячейки. Сборка ячеек проводилась в корпусах CR2025 (coin-cell), в которых в атмосфере инертного газа.

В качестве сепаратора использовали конденсаторную бумагу KOH 2-15, а в качестве электролита 5% водный раствор KCl . Полученные электрохимические ячейки тестировали при комнатной температуре методами импедансной спектроскопии (спектрометр Novocntrol) и циклической вольтамперометрии (Потенциостат P-150I при скорости сканирования 10 мВ/с).

Структуру полученных образцов углеродной ткани с различными видами полученных покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Aspx Explorer. Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ARL Xtra ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Литература

1. J. Li, Z. Du, R. E. Ruther, S.J. An, L.A. David, K. Hays, M. Wood, N.D. Phillip, Y. Sheng, C. Mao, S. Kalnaus, *JOM*, **69**, 1484-1496 (2017).
2. J. Zhao, X. Li, X. Li, Z. Cai, F. Ge, *J. Mater. Sci.*, **16**, 9773-9779 (2017).
3. Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов, *Успехи физич. наук*, **177**, 786-799 (2007).
4. M. Barczak, T. Badosz, *Electrochim. Acta*, **305**, 125-136 (2019).
5. N. Khair, R. Islam, H. Shahariar, *J. Mater. Sci.*, **54**, 10079-10101 (2019).
6. R.M. Kakhki, *Arab. J. Chem.*, **12**, 1783-1794 (2019).
7. V. Sleptsov, A. Savkin, D. Kukushkin, A. Diteleva, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **498**, 012033 (2017).
8. В.З. Радкевич, С.Г. Хаминец, О.А. Самойленко, И.Г. Павленко, И.П. Просвирин, А.А. Дубков, Л.Н. Грищенко, *Журн. прикл. химии*, **90**, 203-214 (2017).
9. Скопинцев, В. Д., Фирсова, Т. Д., Винокуров, Е. Г., *Журн. прикл. химии*, **88**, 1729-1733 (2015).
10. K Babel, K. Jurewicz, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 275-280 (2004).
11. T. Qi, S. Peng, J. Hao, Y. Wen, Z. Wang, X. Wang, D. He, J. Zhang, J. Hou, G. Cao, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1700409 (2017).
12. L. Gu, Y. Wang, Y. Fang, R. Lu, J. Sha, *J. Power Sources*, **243**, 648-653 (2013).
13. M. Cakici R.R.Kakarla, F.Alonso-Marroquin, *Chem. Eng. J.*, **309**, 151-158 (2017).
14. W. Xu, S. Dai, G. Liu, Y. Xi, C. Hu, X Wang, *Electrochim. Acta*, **203**, 1-8 (2016).
15. M.M. Ovhall, N. Kumar, S.K. Hong, H.W. Lee, J.W. Kang, *J. Alloys Compd.* **828**, 154447 (2020).
16. Y. Wang, Z. Du, J. Xiao, W. Cen, S. Yuan, *Electrochim. Acta*, **386**, 138486 (2021).
17. F. Lu, J. Wang, X. Sun, Z. Chang, *Mater. Des.* **189**, 108503 (2020).

18. X.H. Lu, T. Zhai, X.H. Zhang, Y.Q. Shen, L.Y. Yuan, B. Hu, L. Gong, J. Chen, Y.H. Gao., J. Zhou, Y.X. Tong, Z.L. Wang, *Adv. Mater.*, **24**, 938–944 (2012).
19. A.V. Khramenkova, V.V. Moshchenko, D.N. Izvarina, K.M. Popov, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, *J. Alloys Compd.*, **961**, 170909 (2023).
20. A.V. Khramenkova V. V. Moshchenko, A. S. Gribanova, V.A. Goncharova, L.G. Miroshnichenko, *Inorg. Mater: Appl. Res.*, **16**, 1624-1630 (2025).
21. V.V. Sleptsov, D.Yu. Kukushkin, A.O. Diteleva, *Int. J. Eng. Technol.* **7**, 247-251 (2018).
22. В. Г. Гоффман, В. В. Слепцов, А. В. Гороховский, Н. В. Горшков, Н. Н. Ковынёва, А. В. Севрюгин, М. А. Викулова, А. М. Байняшев, А. Д. Макарова, Ч. Зо Лвин, *Электрохим. энергетика*, **20**, **20-32** (2020).
23. A.V. Gorokhovskiy, E.V. Tretyachenko, J.I. Escalante-Garcia, G.Y. Yurkov, V. G. Goffman, *J. Alloys Compd.*, **586**, S494-S497 (2014).
24. A.V. Gorokhovskiy, S. Saunina, L. Maximova, E. Tretyachenko, V. Goffman, J. I. Escalante-Garcia, M. Vikulova, *Res. Chem. Intermed.* **48**, 1227-1248 (2022).
25. R.J.H. Clark, D.C. Bradley, P. Thornton, The chemistry of titanium, zirconium and hafnium: pergamon texts in inorganic chemistry, Elsevier, V.19, 201. 150 p.
26. H.M. Zheng, T. Zhai, M.H. Yu, S. Xie, C. Liang, W. Zhao, S.C.I. Wang, Z. Zhang, X. Lu, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 225-229 (2013).
27. P. Moetakef, A.M. Larson, B.C. Hodges, P. Zavalij, K.J. Gaskell, P.M. Piccoli, E.E. Rodriguez, *J. Solid State Chem.*, **220**, 45-53 (2014).
28. L.A. Bursill, *Acta Crystallogr., B Struct.Sci.*, **35**, 530-538 (1979).
29. T. Prodromakis, C.J. Papavassiliou, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 6989-6994 (2009).
- Russ. J. Appl. Chem.*, **90**, 225-235 (2017).
9. V.D. Skopintsev, T.D. Firsova, E.G. Vinokurov, *Russ. J. Appl. Chem.*, **88**, 1976-1980 (2015).
10. K Babel, K. Jurewicz, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 275-280 (2004).
11. T. Qi., S. Peng, J. Hao, Y. Wen, Z. Wang, X. Wang, D. He, J. Zhang, J. Hou, G. Cao, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1700409 (2017).
12. L. Gu, Y. Wang, Y. Fang, R. Lu, J. Sha, *J. Power Sources*, **243**, 648-653 (2013).
13. M. Cakici R.R.Kakarla, F.Alonso-Marroquin, *Chem. Eng. J.*, **309**, 151-158 (2017).
14. W. Xu, S. Dai, G. Liu, Y. Xi, C. Hu, X Wang, *Electrochim. Acta*, **203**. 1-8 (2016).
15. M.M. Ovhall, N. Kumar, S.K. Hong, H.W. Lee, J.W. Kang, *J. Alloys Compd.* **828**, 154447 (2020).
16. Y. Wang, Z. Du, J. Xiao, W. Cen, S. Yuan, *Electrochim. Acta.* **386**, 138486 (2021).
17. F. Lu, J. Wang, X. Sun, Z. Chang, *Mater. Des.* **189**, 108503 (2020).
18. X.H. Lu, T. Zhai, X.H. Zhang, Y.Q. Shen, L.Y. Yuan, B. Hu, L. Gong, J. Chen, Y.H. Gao., J. Zhou, Y.X. Tong, Z.L. Wang, *Adv. Mater.*, **24**, 938–944 (2012).
19. A.V. Khramenkova, V.V. Moshchenko, D.N. Izvarina, K.M. Popov, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, *J. Alloys Compd.*, **961**, 170909 (2023).
20. A.V. Khramenkova V. V. Moshchenko, A. S. Gribanova, V.A. Goncharova, L.G. Miroshnichenko, *Inorg. Mater: Appl. Res.*, **16**, 1624-1630 (2025).
21. V.V. Sleptsov, D.Yu. Kukushkin, A.O. Diteleva, *Int. J. Eng. Technol.* **7**, 247-251 (2018).
22. V.G. Goffman, V.V. Sleptsov, A.V. Gorokhovskiy, N. V. Gorshkov, N. N. Kovyneva, A. V. Sevryugin, M. A. Vikulova, A.M. Bainyashev, A. D. Makarova, Kyaw Zaw Lwin. *Electrochem. Energetics*, **20**, 20-32 (2020).
23. A.V. Gorokhovskiy, E.V. Tretyachenko, J.I. Escalante-Garcia, G.Y. Yurkov, V. G. Goffman, *J. Alloys Compd.*, **586**, S494-S497 (2014).
24. A. Gorokhovskiy, S. Saunina, L. Maximova, E. Tretyachenko, V. Goffman, J. I. Escalante-Garcia, M. Vikulova, *Res. Chem. Intermed.* **48**, 1227-1248 (2022).
25. T. Prodromakis, C.J. Papavassiliou, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 6989-6994 (2009).
26. H.M. Zheng, T. Zhai, M.H. Yu, S. Xie, C. Liang, W. Zhao, S.C.I. Wang, Z. Zhang, X. Lu, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 225-229 (2013).
27. P. Moetakef, A.M. Larson, B.C. Hodges, P. Zavalij, K.J. Gaskell, P.M. Piccoli, E.E. Rodriguez, *J. Solid State Chem.*, **220**, 45-53 (2014).
28. L.A. Bursill, *Acta Crystallogr.B Struct.Sci.*, **35**, 530-538 (1979).

References

1. J. Li, Z. Du, R. E. Ruther, S.J. An, L.A. David, K. Hays, M. Wood, N.D. Phillip, Y. Sheng, C. Mao, S. Kalnaus, *JOM*, **69**, 1484-1496 (2017).
2. J. Zhao, X. Li, X. Li, Z. Cai, F. Ge, *J. Mater. Sci.*, **16**, 9773-9779 (2017).
3. Y.E. Lozovik, A.M. Popov, *Physics-Uspexhi*, **50**, 749-762 (2007).
4. M. Barczak, T. Bandoz, *Electrochim. Acta*, **305**, 125–136 (2019).
5. N. Khair, R. Islam, H. Shahariar, *J. Mater. Sci.*, **54**, 10079-10101 (2019).
6. R.M. Kakhki, *Arab. J. Chem.*, **12**, 1783-1794 (2019).
7. V. Sleptsov, A. Savkin, D. Kukushkin, A. Diteleva, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **498**, 012033 (2017).
8. V.Z. Radkevich, S.G. Khaminets, O.A. Samoilenko, I.G. Paplevko, I.P. Prosvirin, A.A. Dubkov, L.N. Grishchenko, © **А. Р. Саратовцева** – аспирант кафедры Химии и химической технологии материалов (ХХТМ), Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (СГТУ имени Гагарина Ю.А.), Саратов, Россия; **В. Г. Гоффман** – д-р хим. наук, профессор кафедры ХХТМ, СГТУ имени Гагарина Ю.А.; **Л. А. Максимова** – старший преподаватель кафедры ХХТМ, СГТУ имени Гагарина Ю.А.; **А. Д. Макарова** – аспирант кафедры ХХТМ, СГТУ имени Гагарина Ю.А.; **А. В. Гороховский** – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой ХХТМ, СГТУ имени Гагарина Ю.А., algo54@mail.ru.

© **А. Р. Саратовцева** – аспирант кафедры Химии и химической технологии материалов (ХХТМ), Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (СГТУ имени Гагарина Ю.А.), Саратов, Россия; **В. Г. Гоффман** – д-р хим. наук, профессор кафедры ХХТМ, СГТУ имени Гагарина Ю.А.; **Л. А. Максимова** – старший преподаватель кафедры ХХТМ, СГТУ имени Гагарина Ю.А.; **А. Д. Макарова** – аспирант кафедры ХХТМ, СГТУ имени Гагарина Ю.А.; **А. В. Гороховский** – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой ХХТМ, СГТУ имени Гагарина Ю.А., algo54@mail.ru.

® **A. R. Saratseva** – PhD-student of the Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials (CCTM), Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (SSTU), Saratov, Russia; **V. G. Goffman** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Full Professor, the CCTM department, SSTU; **L. A. Maximova** – Senior Lecturer of the CCTM department, SSTU; **A. D. Makarova** – PhD-student of the CCTM department, SSTU; **A. V. Gorokhovskiy** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Full Professor, Chair of the CCTM department, SSTU, algo54@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 06.05.26.

Дата принятия рукописи в печать – 20.05.26.