

ISSN 1608-4039 (Print)
ISSN 1680-9505 (Online)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Electrochemical Energetics

$\text{Cd}|\text{KOH}|\text{NiOOH}$

$\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2$

$\text{Li}|\text{LiClO}_4|\text{MnO}_2$

$\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2$

$\text{H}_2|\text{KOH}|\text{O}_2$

ЭХЭ

2026

ТОМ 26 № 1

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (категория K2, специальности: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал включён в Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Международную базу данных DOAJ

СОДЕРЖАНИЕ

Кулова Т. Л., Скундин А. М.

Проблемы оптимизации электрохимической системы безанодных натриевых аккумуляторов

5

Колосницын Д. В., Егорова Н. В., Хасанова Р. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С.

Разделение вкладов электродов в общий импеданс литий-серных ячеек с помощью функции распределения времен релаксаций

13

Гоффман В. Г., Саратовцева А. Р., Байняшев А. М., Максимова Л. А., Гороховский А. В.

Электродные материалы с электрохимически активными титанатными покрытиями, выращенными на поверхности титановой фольги

29

Шеина Л. В., Ионина А. М., Шакирова Н. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С.
Физико-химические свойства растворов литиевых солей в смесях сульфолана с диметилдисульфидом

39

ХРОНИКА

Всероссийская научная конференция с международным участием «V Байкальский материаловедческий форум»

52

ISSN 1608-4039 (print)
ISSN 1680-9505 (online)

Электронная версия журнала представлена на сайте:
<https://energetica.sgu.ru/>

Она содержит общую информацию о журнале: правила приема и оформления рукописей статей, порядок рецензирования, условия подписки, а также полные версии номеров журнала с 2012 г., аннотации статей и ключевые слова на русском и английском языках

CONTENTS

Kulova T. L., Skundin A. M.
Optimization problems of electrochemical
system of anode-free sodium batteries 5

Kolosnitsyn D. V., Egorova N. V., Khasanova R. V., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S.
Differentiation of electrode contributions
to the total impedance of lithium-sulfur cells
using the distribution function of relaxation
times 13

Goffman V. G., Saratseva A. R., Bainyashv A. M., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V.
Electrode materials with electrochemically
active titanate coatings grown on the surface
of titanium foil 29

Sheina L. V., Ionina A. M., Shakirova N. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S.
Physicochemical properties of lithium
salt solutions in mixtures of sulfolane
with dimethyl disulfide 39

CHRONICLE

All-Russian scientific conference with International participation "V Baikala Materials Science Forum" 52

ISSN 1608-4039 (print)
ISSN 1680-9505 (online)

The electronic version of the journal is presented on the website: <https://energetica.sgu.ru/>

It contains general information about the journal: the rules for accepting and formatting manuscripts, the procedure for reviewing, subscription terms, as well as full versions of journal issues since 2012, abstracts of articles and keywords in Russian and English

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Том 26 № 1 2026

Основан в 2001 году
Выходит 4 раза в год

Редакционная коллегия

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Редакционная коллегия:

канд. техн. наук *Д. В. Агафонов* (Россия)
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)
д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)
проф. *Амбеш Дикси* (Индия)
д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)
канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)
д-р хим. наук *А. В. Иванищев* (Россия)
д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)
д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)
д-р хим. наук *Н. В. Косова* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)
д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)
д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)
проф. *Весселин Найденов* (Болгария)
д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)
д-р хим. наук, акад. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

Адрес редколлегии:

Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83
Саратовский университет, Институт химии
Тел. +7-8452-516413

ELEKTROKHMICHESKAYA ENERGETIKA

Electrochemical Energetics

Volume 26 no. 1 2026

Founded in 2001

4 issues per year

Editorial Board

Editor-in-Chief

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Ivan A. Kazarinov* (Russia)

Deputy Editors-in-Chief

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Alexander M. Skundin* (Russia)

Executive Secretary

Dr. Sci. (Chem.) *Marina M. Burashnikova* (Russia)

Editorial Board:

Cand. Sci. (Techn.) *Dmitrii V. Agafonov* (Russia)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dr. Sci. (Chem.) *Nina V. Kosova* (Russia)

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

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

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

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

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

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

Dr. Sci. (Chem.), Academician of RAS *Andrey B. Yaroslavtsev* (Russia)

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University, Institute of Chemistry

Tel. +7-8452-516413

Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 5–12

Electrochemical Energetics, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 5–12

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-5-12>, EDN: NJWTJY

Обзор

УДК 544.6:621.355

ПРОБЛЕМЫ ОПТИМИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ БЕЗАНОДНЫХ НАТРИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т. Л. Кулова^{1,2}, А. М. Скундин^{1,2✉}

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ»
Россия, 111250, г. Москва, Красноказарменная ул., д. 14

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, ¹профессор кафедры химии и электрохимической энергетики; ²заведующая лабораторией, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Скундин Александр Мордухаевич, доктор химических наук, ¹профессор кафедры химии и электрохимической энергетики; ²главный научный сотрудник, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Аннотация. При циклировании безанодных натриевых аккумуляторов возникает проблема несбалансированных объемных изменений разноименных электродов, что приводит к объемным изменениям аккумулятора в целом. При заряде отрицательного электрода увеличение объема составляет $0.88 \text{ см}^3/\text{А}\cdot\text{ч}$. В настоящей работе оценено уменьшение объемов при заряде положительных электродов на основе ванадофосфата натрия, фторванадофосфата натрия, гексацианоферрата натрия и натрированного сульфида железа $\text{Na}_{1.5}\text{FeS}_2$. Сделан вывод, что при сопоставлении объемных изменений, а также удельной энергии и среднего разрядного напряжения аккумуляторов указанных электрохимических систем нельзя однозначно выбрать оптимальный вариант.

Ключевые слова: безанодный натриевый аккумулятор, объемные изменения, электрохимическая система, ванадофосфат натрия, фторванадофосфат натрия, гексацианоферрат натрия, натрированный сульфид железа

Благодарности. Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 25-13-00125, <https://rscf.ru/project/25-13-00125>.

Для цитирования: Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы оптимизации электрохимической системы безанодных натриевых аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 5–12. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-5-12>, EDN: NJWTJY

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

Review

Optimization problems of electrochemical system of anode-free sodium batteries

T. L. Kulova^{1,2}, A. M. Skundin^{1,2✉}

¹National Research University (MPEI)
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
31–4 Leninsky prosp., Moscow 119071, Russia

Tatiana L. Kulova, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>
Alexander M. Skundin, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Abstract. When cycling anode-free sodium batteries, unbalanced volumetric changes in opposite electrodes arise. This problem leads to volumetric changes in the whole battery. While charging the negative electrode, the volume increase corresponds to $0.88 \text{ cm}^3/\text{A}\cdot\text{h}$. The current study evaluates the volume decrease while charging the positive electrodes which are based on sodium vanadophosphate, sodium fluorovanadophosphate,

sodium hexacyanoferrate, and sodiated iron sulfide $\text{Na}_{1.5}\text{FeS}_2$. The conclusion is made that having compared the volumetric changes, the energy density and the average discharge voltage of the batteries used in these electrochemical systems, it is impossible to clearly select the optimal version.

Keywords: anode-free sodium battery, volumetric changes, electrochemical system, sodium vanadophosphate, sodium fluorovanadophosphate, sodium hexacyanoferrate, sodiated iron sulfide

Acknowledgments. The study was supported by a grant from Russian Science Foundation No. 25-13-00125, <https://rscf.ru/en/project/25-13-00125/>.

For citation: Kulova T. L., Skundin A. M. Optimization problems of electrochemical system of anode-free sodium batteries. *Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 5–12 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-5-12>, EDN: NJWTJY

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

ВВЕДЕНИЕ

Безанодные натриевые аккумуляторы привлекают в последнее время повышенный интерес, в основном благодаря потенциально высокой удельной энергии, а также относительной простоте и пониженной стоимости производства. В то же время до сих пор не существует не только широкомасштабного, но даже пилотного производства таких аккумуляторов, что связано с определенными принципиальными проблемами. Одна из таких проблем сводится к периодическим объемным изменениям при циклировании, приводящим к ускорению деградации. На первый взгляд, эта проблема близка к такой же проблеме литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов с высокочемки активными электродными материалами (например, на основе кремния). При внедрении, например, лития в кремний, когда образуется бинарная система из элемента с очень низкой плотностью (плотность лития составляет 0.5 г/см^3), и элемента с более высокой плотностью (плотность кремния близка к 2.3 г/см^3) удельный объем должен увеличиться в несколько раз. Поскольку реальный объем практически не изменяется, возрастают внутренние напряжения, приводящие к разрушению материала. В литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах эта проблема решается в основном переходом к наноматериалам. В случае безанодных аккумуляторов такой подход, однако, не применим. Уже при первом заряде безанодного натриевого аккумулятора на подложке отрицательного электрода образуется

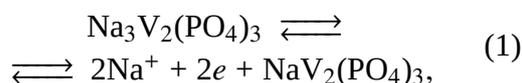
осадок натрия, объем которого составляет $0.88 \text{ см}^3/\text{А}\cdot\text{ч}$ (при осаждении лития изменение объема составляет $0.52 \text{ см}^3/\text{А}\cdot\text{ч}$). При этом из активного материала положительного электрода извлекаются ионы натрия, и объем этого материала уменьшается, однако это уменьшение, как правило, не компенсирует рост объема на отрицательном электроде. Изменение объема активного материала положительного электрода существенно зависит от его природы. Ясно, что чем больше разница в объемных изменениях на положительном и отрицательном электродах, тем большие внутренние напряжения возникают в аккумуляторе в целом, что сказывается на его циклическом поведении. Таким образом, при оптимизации электрохимической системы следует учитывать не только удельную емкость активного материала положительного электрода и его рабочий потенциал, но и изменения его удельного объема при циклировании. В этом отношении возникает некоторая коллизия. Для надежного циклирования собственно положительного электрода его объемные изменения при циклировании должны быть минимальны. В то же время для циклирования аккумулятора в целом объемные изменения положительного электрода должны быть как можно ближе к объемным изменениям на отрицательном электроде ($0.88 \text{ см}^3/\text{А}\cdot\text{ч}$). Здесь уместно обратить внимание на принципиальную разницу в безанодных натриевых аккумуляторах с жидким и твердым керамическим электролитом. В первом случае жидкий электролит заполняет все поры электро-

дов и сепаратора и в аккумуляторе практически отсутствуют пустоты или газовые объемы. Во втором случае на границе твердого электролита и токоподвода отрицательного электрода или осадка металлического натрия всегда существуют поры (пустоты), которые частично компенсируют увеличение объема при осаждении натрия.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

В литературе описаны различные варианты лабораторных макетов безанодных натриевых аккумуляторов с различными активными материалами положительного электрода. Наиболее популярными материалами являются ванадофосфат натрия (NVP) [1], фторванадофосфат натрия (NVPF) [2], гексацианоферрат натрия (аналог берлинской лазури, NHCF) [3–5] и натрированный сульфид железа (тиоферрат натрия, NTF) [6].

Токообразующие реакции с участием ванадофосфата натрия описываются уравнениями



которым соответствует теоретическая удельная емкость 117.5 мА·ч/г (в расчете на массу $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$). Равновесный потенциал системы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (соответствующий переходу $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$), составляет 3.4 В (Na^+/Na) [7–11]. Взаимная растворимость $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ ничтожна, так что они представляют собой двухфазную систему и разрядная кривая близка к горизонтальной прямой [7, 9, 11–15], т. е. при разряде малыми токами разрядное напряжение практически не изменяется по мере разряда (рис. 1). Таким образом, теоретическая удельная энергия безанодного натриевого аккумулятора с положительным электродом на основе ванадофосфата натрия составляет 399.5 Вт·ч/кг (в расчете только на активное вещество).

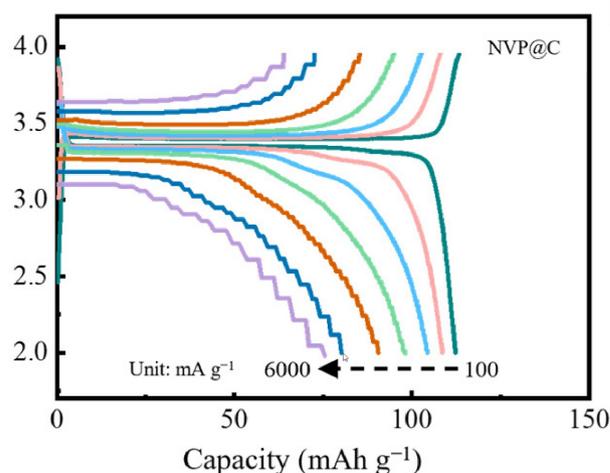


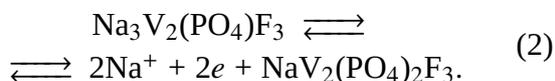
Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые электрода из композита NVP с углеродом при плотностях тока от 100 до 6000 мА/г [13]

Fig. 1. Charge-discharge curves for the NVP@C based electrode at the current density of 100 to 6000 mA/g [13]

При идеальном заряде такого безанодного натриевого аккумулятора, т. е. при проведении реакции (1) слева направо, масса активного материала уменьшается с 456 до 410 г/моль. Плотность ванадофосфата натрия по данным рентгеновской дифракции составляет 3.156 г/см³ [14, 16] (объем элементарной ячейки 1438.73 Å³, Z = 6). При полном заряде, т. е. при извлечении двух ионов натрия, объем ванадофосфата натрия уменьшается на 8.26% [11], таким образом, мольный объем уменьшается от 144.5 до 132.6 см³, что соответствует уменьшению объема на 0.22 см³/А·ч (вчетверо меньше, чем прирост объема при осаждении металлического натрия).

В последнее время особое внимание привлечено к фторванадофосфату натрия ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$) как перспективному материалу положительных электродов натрий-ионных и безанодных натриевых аккумуляторов. Замена одной группы PO_4 в ванадофосфате на три атома фтора приводит не только к уменьшению молекулярной массы (с 456 до 418 г/моль), т. е. к соответствующему повышению удельной емкости по внедрению натрия (с 117.5 до 128.2 мА·ч/г), но и к повышению разрядного потенциала.

Токообразующие процессы с участием фторванадофосфата натрия описываются уравнениями



На зарядных и разрядных кривых электродов на основе фторванадофосфата натрия регистрируются две горизонтальные площадки [17–22], соответствующие переходам $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ и $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ (рис. 2).

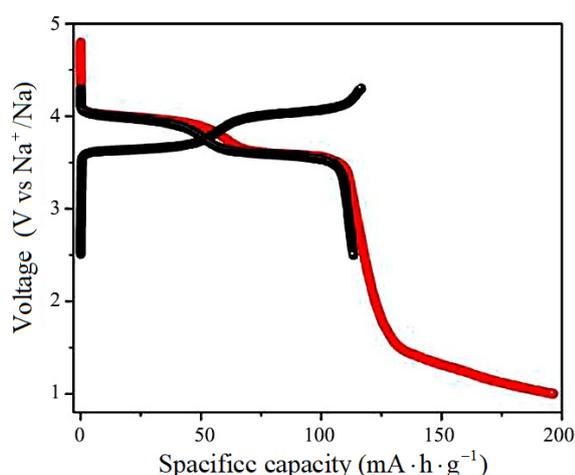


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые электрода из NVPF при плотности тока 10 мА/г для двух пределов по потенциалам [22]

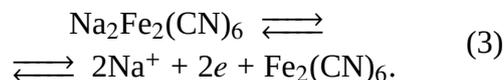
Fig. 2. Charge-discharge curves for the NVPF electrode at the current density of 10 mA/g for two potential limits [22]

Расчетами из первых принципов в [23–26] установлено, что при заряде фторванадофосфата первый ион натрия в равновесных условиях извлекается при потенциале 3.727 В (что соответствует редокс-переходу $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$), а второй ион натрия извлекается при потенциале 3.974 В (что соответствует редокс-переходу $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$)¹. Средний равновесный потенциал системы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ составляет, таким образом, 3.85 В, что соответствует теоретической удельной энергии безанодного натриевого аккумулятора с положитель-

ным электродом на основе фторванадофосфата натрия 493.6 Вт·ч/кг (в расчете только на активное вещество). Таким образом, переход от ванадофосфата натрия к фторванадофосфату натрия приводит к росту теоретической удельной энергии безанодного натриевого аккумулятора на 23.5%.

При проведении реакции (2) слева направо (заряд аккумулятора) масса активного материала уменьшается с 418 до 372 г/моль. Плотность фторванадофосфата натрия по данным рентгеновской дифракции составляет 3.17 г/см³ [20, 28] (объем элементарной ячейки 877 Å³, Z = 4). При полном заряде, т. е. при извлечении двух ионов натрия, мольный объем фторванадофосфата натрия уменьшается со 132 до 128 см³, что соответствует уменьшению объема до 0.075 см³/А·ч (почти в 12 раз меньше, чем прирост объема при осаждении металлического натрия).

Из различных аналогов берлинской лазури для безанодных натриевых аккумуляторов наибольшее значение имеет гексацианоферрат натрия $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$, токообразующие реакции для которого имеют вид



Этому уравнению соответствует теоретическая емкость (в расчете на массу $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$) 170.8 мА·ч/г, что на 33% превышает теоретическую емкость фторванадофосфата натрия и на 45% превышает емкость ванадофосфата натрия. Несмотря на кажущуюся простоту уравнения (3), механизм токообразующих процессов на электродах, основанных на гексацианоферрате натрия, довольно сложен, что объясняется обычными отклонениями состава от стехиометрии и наличием конституционной воды в структуре гексацианоферрата [29–31]. Часто на гальваностатических зарядных и разрядных кривых регистрируются две горизонтальные ступени со средними потенци-

¹Конечно, в обычных условиях редокс-переход $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ происходит при потенциале на 0.66 В более положительном, чем редокс-переход $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ [17]. Однако в данном случае, по мнению авторов [23, 24], проявляется сильный индуктивный эффект [27] большого количества ионов фтора.

адами около 3.05 и 3.3 В [3, 32–40] (рис. 3). В результате средний равновесный потенциал системы $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6/\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ составляет около 3.17 В, а теоретическая удельная энергия безанодного натриевого аккумулятора с положительным электродом на основе гексацианоферрата натрия составляет 541 Вт·ч/кг (опять же в расчете только на активное вещество).

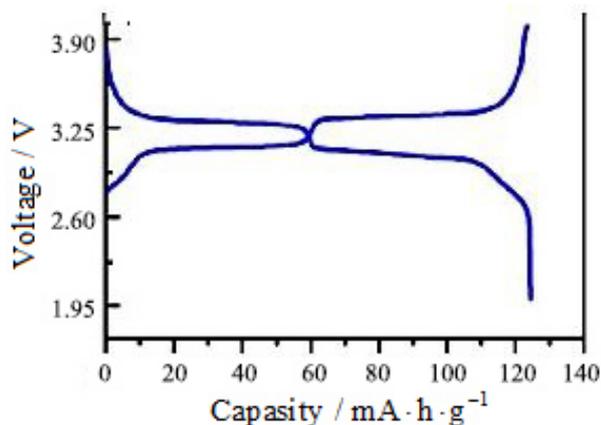
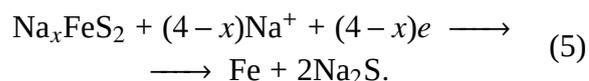
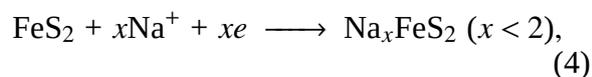


Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые электрода из $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ при токе $C/10$ [40]

Fig. 3. Charge-discharge curves for the $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ -based electrode at $C/10$ [40]

Изменение мольного объема при протекании реакции (3) можно оценить по данным [29]. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что объемы элементарной ячейки $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ и $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ составляют 1123 и 1084 Å^3 , $Z = 4$. Следовательно, плотности этих соединений можно принять равными 1.84 и 1.63 г/см³. Уменьшение объема при протекании реакции (3) составляет, таким образом, 0.116 см³/А·ч.

Механизм функционирования натрированного сульфида железа (тиоферрата натрия) до сих пор остается предметом дискуссий. В работах по обычным (не безанодным) натриевым аккумуляторам [6, 41–45] показано, что в системе $\text{Na}-\text{FeS}_2$ возможно обратимое натрирование FeS_2 с образованием Na_xFeS_2 , причем этот процесс включает как механизм внедрения, так и конверсию:



Процессы (4)–(5) протекают стадийно, т. е. с образованием промежуточных соединений Na_xFeS_2 с различными значениями x . В [46] на основании расчетов из первых принципов показано, что наиболее стабильным соединением является $\text{Na}_{1.5}\text{FeS}_2$. Таким образом, токообразующий процесс с участием тиоферрата натрия можно описать уравнением



Уравнению (6) соответствует теоретическая емкость 260 мА·ч/г. Средний потенциал при полном денатрировании $\text{Na}_{1.5}\text{FeS}_2$ близок к 2.0 В [47, 48], что соответствует теоретической удельной энергии безанодного аккумулятора 520 Вт·ч/кг.

Плотность пирита можно принять равной 5.0 г/см³, плотность $\text{Na}_{1.5}\text{FeS}_2$ можно рассчитать из кристаллографических данных [49]. Объем элементарной ячейки димера $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ составляет 756.04 Å^3 , $Z = 4$, таким образом, его плотность имеет величину 2.72 г/см³. Уменьшение объема при протекании реакции (6) равно 0.82 см³/А·ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для наглядного представления сложностей с выбором оптимальной электрохимической системы (или хотя бы оптимального материала положительного электрода безанодных натриевых аккумуляторов) приведем сводную таблицу.

Как видно, по совокупности разных показателей ни одна из рассмотренных систем не имеет неоспоримых преимуществ. Таким образом, при оптимизации электрохимической системы безанодного натриевого аккумулятора придется принимать во внимание еще какие-нибудь показатели (экономические, экологические, технологические и т. п.)

Сопоставление электрохимических систем безанодных натриевых аккумуляторов
 Comparison of electrochemical systems of the anode-free sodium batteries

Положительный электрод	Уд. емкость положительного электрода, мА·ч/г	Среднее напряжение, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Разница в изменении объемов электродов, см ³ /А·ч
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	117.5	3.4	400	0.66
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	128.2	3.85	490	0.805
Na ₂ Fe ₂ (CN) ₆	170.8	3.17	540	0.764
Na _{1.5} FeS ₂	260.0	2.0	520	0.06

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Banerjee S., Choudhary R. B., Ansari S. Na₃V₂(PO₄)₃ derived cathode materials for sodium-ion batteries (SIBs): A review. *Future Batteries*, 2024, vol. 4, art. 100010. <https://doi.org/10.1016/j.fub.2024.100010>
- Lu Z., Yang H., Yang Q.-H., He P., Zhou H. Building a Beyond Concentrated Electrolyte for High-Voltage Anode-Free Rechargeable Sodium Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, vol. 61, art. e202200410. <https://doi.org/10.1002/anie.202200410>
- Wang L., Song J., Qiao R., Wray L. A., Hosain M. A., Chuang Y., Yang W., Lu Y., Evans D., Lee J., Vail S., Zhao X., Nishijima M., Kakimoto S., Goodenough J. B. Rhombohedral Prussian White as Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, pp. 2548–2554. <https://doi.org/10.1021/ja510347s>
- Peng J., Zhang W., Liu Q., Wang J., Chou S., Liu H., Dou S. Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Batteries: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.*, 2022, vol. 34, art. 2108384. <https://doi.org/10.1002/adma.202108384>
- Wang Q., Li J., Jin H., Xin S., Gao H. Prussian-blue materials: Revealing new opportunities for rechargeable batteries. *InfoMat.*, 2022, vol. 4, art. e12311. <https://doi.org/10.1002/inf2.12311>
- Hu Z., Zhu Z., Cheng F., Zhang K., Wang J., Chen C., Chen J. Pyrite FeS₂ for High-rate and Long-life Rechargeable Sodium Batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, pp. 1309–1316. <https://doi.org/10.1039/C4EE03759F>
- Xu J., Gu E., Zhang Z., Xu Z., Xu Y., Du Y., Zhu X., Zhou X. Fabrication of porous Na₃V₂(PO₄)₃/reduced graphene oxide hollow spheres with enhanced sodium storage performance. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, vol. 567, pp. 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.121>
- Wang Q., Gao H., Li J., Liu G., Jin H. Importance of Crystallographic Sites on Sodium-Ion Extraction from NASICON-Structured Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, vol. 13, pp. 14312–14320. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c01663>
- Jiang Y., Zhou X., Li D., Cheng X., Liu F., Yu Y. Highly Reversible Na Storage in Na₃V₂(PO₄)₃ by Optimizing Nanostructure and Rational Surface Engineering. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, art. 1800068. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800068>
- Jian Z., Zhao L., Pan H., Hu Y., Li H., Chen W., Chen L. Carbon coated Na₃V₂(PO₄)₃ as novel electrode material for sodium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 14, pp. 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.11.009>
- Jian Z., Han W., Lu X., Yang H., Hu Y., Zhou J., Zhou Z., Li J., Chen W., Chen D., Chen L. Superior Electrochemical Performance and Storage Mechanism of Na₃V₂(PO₄)₃ Cathode for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, pp. 156–160. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200558>
- Cohn A. P., Metke T., Donohue J., Muralidharan N., Share K., Pint C. L. Rethinking sodium-ion anodes as nucleation layers for anode-free batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, pp. 23875–23884. <https://doi.org/10.1039/c8ta05911j>
- Zhao L., Liu X., Li J., Diao X., Zhang J. One-Step Synthesis of Three-Dimensional Na₃V₂(PO₄)₃/Carbon Frameworks as Promising Sodium-Ion Battery Cathode. *Nanomaterials*, 2023, vol. 13, art. 446. <https://doi.org/10.3390/nano13030446>
- Du K., Guo H., Hu G., Peng Z., Cao Y. Na₃V₂(PO₄)₃ as cathode material for hybrid lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 223, pp. 284–288. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.069>
- Akçay T., Häring M., Pfeifer K., Anhalt J., Binder J. R., Dsoke S., Kramer D., Mönig R. Na₃V₂(PO₄)₃ – A Highly Promising Anode and Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, pp. 12688–12695. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02413>
- Zatovsky I. V. NASICON-type Na₃V₂(PO₄)₃. *Acta Cryst.*, 2010, vol. E66, pp. i12–i12. <https://doi.org/10.1107/S1600536810002801>
- Serras P., Palomares V., Goñi A., Gil de Muro I., Kubiak P., Luis Lezama L., Rojo T. High voltage cathode materials for Na-ion batteries of gen-

- eral formula $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 22301–22308. <https://doi.org/10.1039/c2jm35293a>
18. Song Z., Liu Y., Guo Z., Liu Z., Li Z., Zhou J., Liu W., Liu R., Zhang J., Luo J., Jiang H., Ding J., Hu W., Chen Y. Ultrafast Synthesis of Large-Sized and Conductive $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Simultaneously Approaches High Tap Density, Rate and Cycling Capability. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, vol. 34, art. 2313998. <https://doi.org/10.1002/adfm.202313998>
19. Deng L., Yu F., Xia Y., Jiang Y., Sui X., Zhao L., Meng X., Que L., Wang Z. Stabilizing Fluorine to Achieve High-Voltage and Ultra-Stable $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Cathode for Sodium Ion Batteries. *Nano Energy*, 2021, vol. 82, art. 105659. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105659>
20. Bianchini M., Fauth F., Brisset N., Weill F., Suard E., Masquelier C., Croguennec L. Comprehensive Investigation of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ - $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ System by Operando High Resolution Synchrotron X-ray Diffraction. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 3009–3020. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00361>
21. Serras P., Palomares V., Goñi A., Kubiak P., Rojo T. Electrochemical performance of mixed valence $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ /Cas cathode for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, pp. 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.094>
22. Mukherjee A., Sharabani T., Perelshtein I., Noked M. Three-Sodium Ion Activity of a Hollow Spherical $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Cathode: Demonstrating High Capacity and Stability. *Batteries & Supercaps*, 2020, vol. 3, art. e1900147. <https://doi.org/10.1002/batt.201900147>
23. Park Y., Seo D., Kim H., Kim J., Lee S., Kim B., Kang K. A Family of High-Performance Cathode Materials for Na-ion Batteries, $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$): Combined First-Principles and Experimental Study. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, pp. 4603–4614. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400561>
24. Bianchini M., Xiao P., Wang Y., Ceder G. Additional Sodium Insertion into Polyanionic Cathodes for Higher-Energy Na-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, art. 1700514. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700514>
25. Song W., Cao X., Wu Z., Chen J., Zhu Y., Hou H., Lan Q., Ji X. Investigation of the Sodium Ion Pathway and Cathode Behavior in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Combined via a First Principles Calculation. *Langmuir*, 2014, vol. 30, pp. 12438–12446. <https://doi.org/10.1021/la5025444>
26. Shakoor R. A., Seo D., Kim H., Park Y., Kim J., Kim S., Gwon H., Lee S., Kang K. A combined first principles and experimental study on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for rechargeable Na batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 20535–20541. <https://doi.org/10.1039/c2jm33862a>
27. Masquelier C., Croguennec L. Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries. *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, pp. 6552–6591. <https://doi.org/10.1021/cr3001862>
28. Le Meins J., Crosnier-Lopez M., Hemon-Ribaud A., Courbion G. Phase Transitions in the $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Family ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$): Synthesis, Thermal, Structural, and Magnetic Studies. *J. Solid State Chem.*, 1999, vol. 148, pp. 260–277. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8447>
29. Samoylova N. Yu., Bobrikov I. A., Razanau I., Sumnikov S. V., Vasin R. N., Korneeva E. A., Ponomareva O. Yu., Novikau U. Peculiarities of charge-discharge processes in Prussian white electrodes with different level of dehydration. *J. Alloys Compd.*, 2024, vol. 983, art. 173849. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173849>
30. Nielsen I., Dzodan D., Ojwang D. O., Henry P. F., Ulander A., Ek G., Häggström L., Ericsson T., Boström H. L. B., Brant W. R. Water driven phase transitions in Prussian white cathode materials. *J. Phys. Energy*, 2022, vol. 4, art. 044012. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac9808>
31. Ojwang D. O., Svensson M., Njel C., Mogensen R., Menon A. S., Ericsson T., Häggström L., Maibach J., Brant W. R. Moisture-Driven Degradation Pathways in Prussian White Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, vol. 13, pp. 10054–10063. <https://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c22032>
32. Mazzali F., Orzech M., Adomkevicius A., Pisanu A., Malavasi L., Deganello D., Margadonna S. Designing a high-power sodium-ion battery by in situ metal plating. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, pp. 344–353. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01361>
33. Wang H., Wu Y., Liu S., Jiang Y., Shen D., Kang T., Tong Z., Wu D., Li X., Lee C. 3D Ag@C Cloth for Stable Anode Free Sodium Metal Batteries. *Small Methods*, 2021, vol. 5, art. 2001050. <https://doi.org/10.1002/smt.202001050>
34. Brant W. R., Mogensen R., Colbin S., Ojwang D. O., Schmid S., Häggström L., Ericsson T., Jaworski A., Pell A. J., Younesi R. Selective Control of Composition in Prussian White for Enhanced Material Properties. *Chem. Mater.*, 2019, vol. 31, pp. 7203–7211. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01494>
35. Patnaik S. G., Escher I., Ferrero G. A., Adelmhelm P. Electrochemical Study of Prussian White Cathodes with Glymes – Pathway to Graphite-Based Sodium-Ion Battery Full Cells. *Batteries & Supercaps*, 2022, vol. 5, art. e202200043. <https://doi.org/10.1002/batt.202200043>
36. Dreyer S. L., Maddar F. M., Kondrakov A., Janek J., Hasa I., Brezesinski T. Elucidating Gas Evolution of Prussian White Cathodes for Sodium-ion Battery Application: The Effect of Electrolyte and Moisture. *Batteries & Supercaps*, 2024, vol. 7, art. e202300595. <https://doi.org/10.1002/batt.202300595>
37. Li C., Zang R., Li P., Man Z., Wang S., Li X., Wu Y., Liu S., Wang G. High Crystalline Prussian

White Nanocubes as a Promising Cathode for Sodium-ion Batteries. *Chem. Asian J.*, 2018, vol. 13, pp. 342–349. <https://doi.org/10.1002/asia.201701715>

38. Samoylova N. Y., Donets M. E., Vasin R. N., Sumnikov S. V., Korneeva E. A., Sohatsky A. S., Andreev E. V., Protasova S. G., Mozhchil R. N., Kolyshkin N. A. Correlation between structure, microstructure and electrochemical properties of Prussian white cathode material for sodium-ion batteries. *Nano Res.*, 2025, vol. 18, art. 94907280. <https://doi.org/10.26599/NR.2025.94907280>

39. Lim C. Q. X., Tan Z. Prussian White with Near-Maximum Specific Capacity in Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, pp. 6214–6220. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00987>

40. Maddar F. M., Walker D., Chamberlain T. W., Compton J., Menon A. S., Copley M., Hasa I. Understanding dehydration of Prussian white: From material to aqueous processed composite electrodes for sodium-ion battery application. *J. Mater. Chem. A*, 2023, vol. 11, pp. 5778–15791. <https://doi.org/10.1039/d3ta02570e>

41. Kim T. B., Choi J. W., Ryu H. S., Cho G. B., Kim K. W., Ahn J. H., Cho K. K., Ahn H. J. Electrochemical properties of sodium/pyrite battery at room temperature. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, pp. 1275–1278. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.093>

42. Kim T. B., Jung W. H., Ryu H. S., Kim K. W., Ahn J. H., Cho K. K., Cho G. B., Nam T. H., Ahn I. S., Ahn H. J. Electrochemical characteristics of Na/FeS₂ battery by mechanical alloying. *J. Alloys Compnd*, 2008, vol. 449, pp. 304–307. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.113>

43. Kitajou A., Yamaguchi J., Hara S., Okada S. Discharge/charge reaction mechanism of a pyrite-type FeS₂ cathode for sodium secondary batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.123>

44. Shadike Z., Zhou Y., Ding F., Sang L., Nam K., Yang X., Fu Z. The new electrochemical reaction mechanism of Na/FeS₂ cell at ambient temperature. *J. Power Sources*, 2014, vol. 260, pp. 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.011>

45. Zhu Y., Suo L., Gao T., Fan X., Han F., Wang C. Ether-based electrolyte enabled Na/FeS₂ rechargeable batteries. *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 54, pp. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.02.006>

46. Momida H., Kitajou A., Okada S., Yamashita T., Oguchi T. Discharge Reaction Mechanisms in Na/FeS₂ Batteries: First-Principles Calculations. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2015, vol. 84, art. 124709. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.84.124709>

47. Cohn A. P., Muralidharan N., Carter R., Share K., Pint C. L. An Anode-Free Sodium Battery through In-Situ Plating of Sodium Metal. *Nano Letters*, 2017, vol. 17, pp. 1296–1301. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05174>

48. Tang S., Qiu Z., Wang X., Gu Y., Zhang X., Wang W., Yan J., Zheng M., Dong Q., Mao B. A Room-Temperature Sodium Metal Anode Enabled by a Sodiophilic Layer. *Nano Energy*, 2018, vol. 48, pp. 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.039>

49. Klepp K., Boller H. Na₃Fe₂S₄, ein Thioferat mit gemischt valenter [FeS₂]-Kette. *Monatshefte für Chemie*, 1981, Bd. 50, S. 83–89. <https://doi.org/10.1007/BF00906245>

Поступила в редакцию 01.12.2025; одобрена после рецензирования 15.12.2025; принята к публикации 30.01.2026; опубликована 31.03.2026
The article was submitted 01.12.2025; approved after reviewing 15.12.2025; accepted for publication 30.01.2026; published 31.03.2026

Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 13–28

Electrochemical Energetics, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 13–28

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-13-28>, EDN: NKNFTQ

Научная статья

УДК 541.136/.136.88

РАЗДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ ЭЛЕКТРОДОВ В ОБЩИЙ ИМПЕДАНС ЛИТИЙ-СЕРНЫХ ЯЧЕЕК С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИЙ

Д. В. Колосницын[✉], Н. В. Егорова, Р. В. Хасанова, Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69*

Колосницын Дмитрий Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, DKolosnitsyn@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>

Егорова Надежда Васильевна, младший научный сотрудник, chydovanadya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8095-6832>

Хасанова Регина Венеровна, младший научный сотрудник, khasanova.rv@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7520-1390>

Кузьмина Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующая лабораторией новых материалов для электрохимической энергетике, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Карасева Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующая лабораторией электрохимии, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Колосницын Владимир Сергеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимической энергетике, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Аннотация. Анализ электрохимического импеданса литий-серных ячеек затруднен сложностью протекающих в них процессов. В ячейках одновременно происходят как электрохимические процессы, так и процессы массопереноса на литиевом и серном электродах, а также в объеме электролита. Проведен сравнительный анализ функций распределения времен релаксаций симметричных ячеек Li||Li, S||S и полной литий-серной ячейки. Этот метод, будучи модельно-независимым, позволяет объективно идентифицировать число релаксационных процессов и их времена релаксаций, а последующее сопоставление данных полной и симметричных ячеек позволяет сделать физически обоснованное соотношение пиков на функциях распределения времен релаксаций к конкретным электродам.

Ключевые слова: литий-серная ячейка (аккумулятор), симметричная ячейка, импеданс, метод распределения времен релаксаций, функция распределения времен релаксаций, литиевый электрод, серный электрод

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания: по теме № 124032600061-3 «Углеродные материалы и углерод-полимерные композиты как активные компоненты положительных и отрицательных электродов перспективных накопителей энергии. Синтез, строение, свойства», по теме 125020601630-6 «Сольватные ионные жидкости – состав, строение, физико-химические и электрохимические свойства. Применение в энергоёмких накопителях энергии – литиевых и литий-ионных аккумуляторах». Работа частично выполнена на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Для цитирования: Колосницын Д. В., Егорова Н. В., Хасанова Р. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С. Разделение вкладов электродов в общий импеданс литий-серных ячеек с помощью функции распределения времен релаксаций // Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 13–28. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-13-28>, EDN: NKNFTQ

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

Article

Differentiation of electrode contributions to the total impedance of lithium-sulfur cells using the distribution function of relaxation times

D. V. Kolosnitsyn[✉], N. V. Egorova, R. V. Khasanova, E. V. Kuzmina, E. V. Karaseva, V. S. Kolosnitsyn

Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS
69 build Prospect Oktyabrya St., Ufa city 450054, Russia

Dmitry V. Kolosnitsyn, DKolosnitsyn@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>

Nadezhda V. Egorova, chydovanadya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8095-6832>

Regina V. Khasanova, khasanova.rv@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7520-1390>

Elena V. Kuzmina, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Elena V. Karaseva, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Vladimir S. Kolosnitsyn, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Abstract. The analysis of electrochemical impedance of lithium-sulfur cells is complicated by the complexity of the processes occurring inside them. Both electrochemical processes and mass transport processes simultaneously occur on the lithium and sulfur electrodes of the cells, as well as in the bulk electrolyte. A comparative analysis of the distribution functions of relaxation times of symmetric Li||Li, S||S and the full lithium-sulfur cell has been conducted. Being a model-independent approach, the distribution functions of relaxation times method lets us objectively identify the number of relaxation processes and their relaxation times. The subsequent comparison of the data from the full and the symmetrical cells enables us to make a physically reasonable correlation of peaks on the distribution functions of relaxation times to specific electrodes

Keywords: lithium-sulfur cell (battery), symmetrical cell, impedance, distribution of relaxation times, lithium electrode, sulfur electrode

Acknowledgments. The work was completed within the framework of a state assignment on the theme No. 124032600061-3 “Carbon materials and carbon-polymer composites as active components of positive and negative electrodes of promising energy storage devices. Synthesis, structure, properties” and theme 125020601630-6 “Solvate Ionic Liquids – Composition, Structure, Physicochemical, and Electrochemical Properties. Application in High-Energy Storage Devices – Lithium and Lithium-ion Batteries”.

The studies were partially carried out using the equipment from the Center of Collective Use “Chemistry” of Ufa Institute of Chemistry of the UFRC RAS and the Regional Center of Collective Use “Agidel” of the UFRC RAS.

For citation: Kolosnitsyn D. V., Egorova N. V., Khasanova R. V., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Differentiation of electrode contributions to the total impedance of lithium-sulfur cells using the distribution function of relaxation times. *Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 13–28 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-13-28>, EDN: NKNFTQ

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

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая система литий-сера обладает высокой теоретической удельной энергией (2600 Вт·ч/кг) и является одной из наиболее перспективных для создания электрохимических аккумуляторов с высокой удельной энергией [1].

Несмотря на значительный прогресс в исследованиях электрохимических, химических и физико-химических процессов, происходящих в литий-серных ячейках при их заряде, разряде и хранении [2], коммерчески приемлемые литий-серные аккумуляторы (ЛСА) до сих пор не созданы. Основные проблемы, препятствующие выходу ЛСА на коммерческий рынок, – низкая, по сравнению с ожидаемой, удельная энергия, малая длительность циклирования и высокая скорость саморазряда.

Литий-серные аккумуляторы относятся к аккумуляторам с жидким катодом, поскольку активные компоненты положительного электрода – сера и промежуточные продукты ее электрохимических превращений, полисульфиды лития – растворимы в электролите. При заряде, разряде и хранении ЛСА протекают различные электрохимические, химические и физико-химические процессы, приводящие к существенным изменениям свойств электродов.

Одним из наиболее простых в экспериментальном плане и информативным методом для исследований изменений свойств компонентов литий-серных ячеек (ЛСЯ) в процессе хранения и циклирования является спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ) [3–5]. Однако интерпретация получаемых данных, а именно разделе-

ние электрохимического импеданса на составляющие и отнесение этих составляющих к конкретным компонентам электрохимических систем (электродам, пассивным слоям на электродах, электролиту и др.), является сложной и неоднозначной задачей.

При анализе спектров электрохимического импеданса перед исследователем стоят две взаимосвязанные задачи – структурная идентификация и параметрическая идентификация.

Одним из наиболее распространенных методов структурной идентификации является метод эквивалентных электрических схем (ЭЭС). При использовании данного метода структурная идентификация осуществляется исходя из общих представления о структуре исследуемой электрохимической системы и/или исходя из формы экспериментального годографа импеданса. Затем осуществляется параметрическая идентификация с помощью различных математических методов (например, методом наименьших квадратов), и вычисляются параметры элементов ЭЭС. Данный метод имеет ряд существенных недостатков: в одних случаях затруднена структурная идентификация, в других – параметрическая.

В реальных системах, особенно в новых или малоизученных электрохимических системах, априорные сведения о числе и природе протекающих процессов могут отсутствовать. В таких условиях интерпретация годографа становится крайне затруднительной: элементы годографа, соответствующие разным физико-химическим процессам (например, формированию SEI и переносу заряда), часто перекрываются, сливаясь в одну широкую дугу. Без дополнительной информации исследователь не может однозначно определить, сколько именно процессов скрыто за наблюдаемой формой годографа импеданса.

Эта неопределенность напрямую влияет и на параметрическую идентификацию. Если физически в системе присутствуют два процесса (перенос заряда на положи-

тельном и на отрицательном электродах), их спектральный отклик может выглядеть как единая дуга. Попытка аппроксимировать такой спектр моделью с одной RC-цепочкой приведет к ошибке: рассчитанные параметры (сопротивление, емкость или показатели элемента постоянной фазы) не будут отражать ни один из реальных процессов, а лишь представлять собой их «усредненное» значение. В то же время подгонка модели ЭЭС с двумя RC-звеньями к спектру с одной дугой часто оказывается неустойчивой, приводя к нефизичным значениям параметров или плохой сходимости.

Метод распределения времен релаксаций (Distribution of Relaxation Times, DRT) представляет собой мощный инструмент параметрической идентификации в импедансной спектроскопии, позволяющий разделить сложные электрохимические спектры на вклады отдельных физико-химических процессов без априорного задания количества этих процессов. Благодаря своей высокой разрешающей способности, метод DRT особенно эффективен при анализе сложных электрохимических систем с процессами с перекрывающимися временными константами. Однако корректное применение метода DRT зависит от выбора параметра регуляризации: слишком слабая регуляризация приводит к чрезмерно осциллирующему, шумозависимому решению, тогда как чрезмерная регуляризация подавляет физически значимые пики, искажая интерпретацию. Таким образом, параметр регуляризации напрямую влияет на компромисс между точностью восстановления и устойчивостью к шуму.

Одним из способов разделения общего импеданса исследуемой электрохимической ячейки на импеданс положительного и импеданс отрицательного электрода является использование трехэлектродной (3E – 3 Electrode) схемы. При трехэлектродной схеме в экспериментальной ячейке, помимо исследуемых электродов, присутствует третий электрод – референсный (RE – Reference electrode), который позволяет независимо

контролировать потенциал рабочего электрода [6]. Благодаря такой схеме можно отдельно регистрировать СЭИ положительного и отрицательного электродов, получая более детальную информацию о процессах, происходящих на каждом из электродов.

Однако использование ЗЕ-схемы связано с определенными трудностями. Одна из проблем – выбор референсного электрода. Идеальный РЕ должен быть химически инертным к компонентам системы [6]. Вторая проблема – выбор геометрической формы и места расположения РЕ в ячейке.

Другим способом разделения вкладов импедансов электродов в общий импеданс ячейки – предварительный анализ СЭИ симметричных полуячеек. Этот подход основан на принципе аддитивности импеданса: импеданс полной ЛСЯ может быть аппроксимирован как сумма импедансов положительного и отрицательного электродов. Если удастся измерить импеданс каждого из этих компонентов отдельно, то их среднее значение должно давать хорошее представление об общем импедансе полной ячейки [7].

Для изучения импеданса ЛСЯ, как правило, используют симметричные Li||Li и S||S ячейки. С помощью симметричной Li||Li ячейки изучают сопротивление SEI и кинетику переноса заряда на литиевом электроде, а с помощью симметричной S||S ячейки – сопротивление электролита в порах серного электрода, кинетику реакций образования полисульфидов лития. После получения этих двух спектров импеданс полной литий-серной ячейки можно рассчитать по формуле

$$Z_{\text{ЛСЯ}}(\omega) = \frac{1}{2}Z_{\text{Li||Li}}(\omega) + \frac{1}{2}Z_{\text{S||S}}(\omega). \quad (1)$$

Исследование [7] показало, что такой подход действительно оправдан, экспериментально полученный спектр полной ячейки хорошо совпал с рассчитанным из экспериментальных спектров симметричных Li||Li и S||S полуячеек.

Однако следует учитывать то, что в процессе выдержки ЛСЯ свойства положительного и отрицательного электродов будут изменяться несколько иначе, чем свойства аналогичных электродов в симметричных ячейках. В ЛСЯ после сборки происходит растворение серы и ее сорбция на поверхности углеродной компоненты серного электрода. Также растворенная в электролите сера будет взаимодействовать с металлическим литиевым электродом с образованием сульфида лития и полисульфидов лития различной размерности. Вследствие этих процессов при выдержке литий-серных ячеек после сборки будут происходить изменения свойств положительного и отрицательного электродов. Изменение свойств электродов литий-серных ячеек в процессе их выдержки может осложнить интерпретацию их импедансов на основе импедансов симметричных литий-литиевых и сера-серных ячеек.

Целью настоящей работы была оценка возможности анализа импеданса двухэлектродных литий-серных ячеек на основе импедансов симметричных Li||Li и S||S ячеек с применением функции DRT.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические исследования

Все электрохимические исследования проводились в герметичных двухэлектродных дисковых ячейках, изготовленных из нержавеющей стали. Давление поджима электродов в ячейках обеспечивали применением тарированных пружин и составляло 0.3 кг/см².

Литий-серные ячейки. В литий-серных ячейках использовали серные электроды состава: S (99.5%, Acros) – 70%, Ketjenblack EC-600JD (AkzoNobel) – 10% и полиэтиленоксид (ММ 4 · 10⁶, Aldrich) – 20%. Поверхностная емкость серных электродов составляла 2.13 мА·ч/см², что эквивалентно содержанию серы около 1.6 мг/см². Отрицательные электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм

(99.9%, ChinaCellEnergy, KHP). В качестве сепаратора использовали один слой Celgard® 3501. В качестве электролита использовали 1М раствор LiSO_3CF_3 в сульфолане (LiSO_3CF_3 , 99.995% battery grade, Aldrich). Содержание воды в растворе электролита не превышало 20 ppm. Содержание электролита в литий-серных ячейках было 4.42 мкл на 1 мА·ч (S).

Симметричные S||S ячейки. В симметричных ячейках S||S использовали серные электроды, аналогичные по составу и содержанию серы, что и в литий-серных ячейках. В качестве сепаратора использовали два слоя Celgard® 3501. В качестве электролита также использовали 1 М раствор LiSO_3CF_3 в сульфолане в количестве 4.17 мкл на 1 мА·ч (S).

Симметричные Li||Li ячейки. В симметричных Li||Li ячейках использовали металлические литиевые электроды, изготовленные из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Cell Energy, PRC). В литий-литиевых ячейках сепаратором служили 2 слоя сепарационного материала Celgard® 3501. В качестве электролита использовали 1 М раствор LiSO_3CF_3 в сульфолане. Количество электролита составляло 20 мкл/см².

Приготовление растворов электролитов, а также сборку литий-серных симметричных ячеек S||S и Li||Li проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона (содержание воды и кислорода было < 0.1 ppm).

До начала эксперимента ячейки после сборки термостатировали в течение 24 ч при 30°C.

Импедансные исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата с функцией измерения импеданса BioLogic SP-200 (BioLogic, Франция). Импеданс ячеек регистрировали в диапазоне частот от 7 МГц до 10 мГц с накладываемым токовым возмущением 0.5 мА с разрешением 15 точек на декаду.

Вычисление функции DRT [8] проводили с помощью программы DRTTools [9]. Параметры пиков на функции DRT вычис-

ляли с помощью программы DRTAnalyzer собственной разработки [10]. Разработанная программа позволяет рассчитывать площадь пиков (сопротивления элементов) и постоянные времена как по разложенной на составляющие DRT спектров, так и по самой функции DRT. В программе предусмотрен экспорт ЭЭС в ПО EC-Lab [11] для дальнейшего моделирования импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Годографы импеданса ЛСЯ, симметричных S||S и Li||Li ячеек имеют схожую форму (аналогично [7]) – полуокружность различной степени деформации в среднечастотной и высокочастотной областях спектра (рис. 1, а, б, в) и ветвь в среднечастотной и низкочастотной областях (диффузионный хвост). Максимум на полуокружности наблюдается у ЛСЯ на частотах около 1 кГц, у симметричной S||S ячейки максимум находится на чуть более высоких частотах (~3 кГц), а у симметричной Li||Li – на более низких (~0.5 кГц). Низкочастотные ветви годографа импеданса ЛСЯ и симметричной S||S имеет схожий вид, а низкочастотная ветвь у симметричной Li||Li более короткая и начинается с более низких частот, т. е. у Li||Li ячейки механизм переноса заряда меняется с кинетического на диффузионный при более низких частотах.

Для обработки импедансов по методу ЭЭС использовали схемы, состоящие из омического сопротивления для моделирования сопротивления электролита и прочих омических вкладов, одного или двух RQ звеньев для моделирования сопротивления переноса заряда в высокочастотной и среднечастотной областях СЭИ и элемента постоянной фазы для моделирования диффузии в области низких частот СЭИ (рис. 1, г).

Наилучшая точность была получена при моделировании с помощью ЭЭС, состоящей из одного RQ звена, что свидетельствует о том, что электрохимические пара-

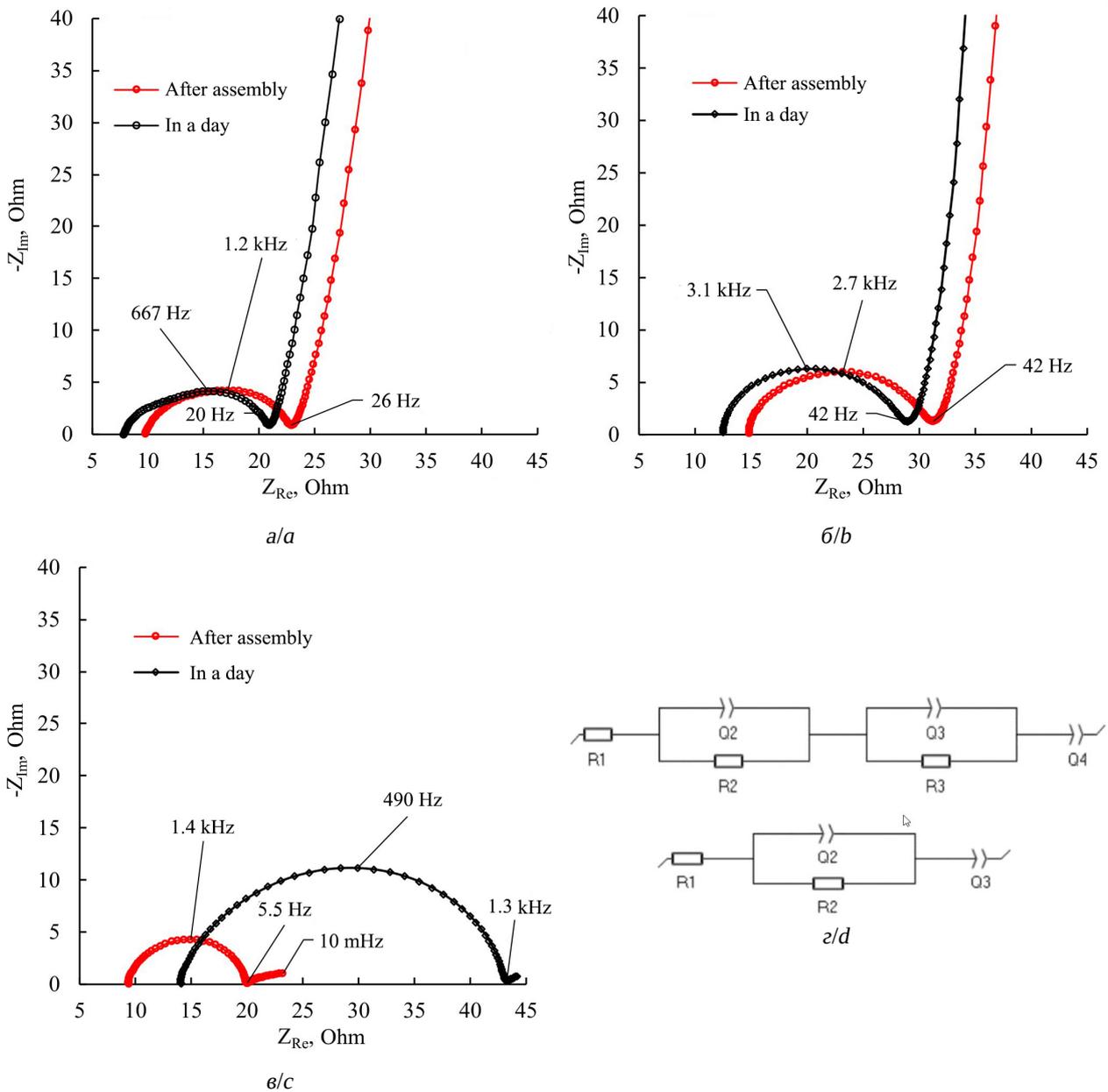


Рис. 1. Годографы импеданса ЛСЯ и симметричных S||S и Li||Li ячеек. Режим съемки импеданса – амплитуда: 0.5 мА, 7 МГц – 10 МГц, 15 точек на декаду. 30°C: а – годографы импеданса ЛСЯ; б – годографы импеданса симметричной S||S; в – годографы импеданса симметричной Li||Li ячейки; г – ЭЭС, использованные при обработке импеданса

Fig. 1. Impedance hodographs of the LSC and symmetrical S||S and Li||Li cells. Impedance acquisition mode-amplitude: 0.5 mA, 7 MHz – 10 MHz, 15 points per ten days. 30°C: a – LSC impedance hodographs; b – the impedance hodographs of the symmetrical S||S; c – impedance hodographs of the symmetrical Li||Li cell; d – equivalent electric circuit used while impedance processing

метры серного и литиевого электрода в ЛСЯ близки (табл. 1) и при обработке СЭИ методом ЭЭС разделить их невозможно.

При моделировании импеданса симметричных ячеек наилучшая точность была

достигнута также при использовании ЭЭС с одним RQ звеном (табл. 2, 3).

В процессе выдержки как ЛСЯ, так и симметричной S||S ячейки происходит уменьшение омической составляющей

Таблица 1 / Table 1

Параметры ЭЭС ЛСЯ после сборки и через сутки
Parameters of the EEC LSC after assembly and 24 hours later

Параметры ЭЭС	После сборки	Через сутки
R1, Ом	9.6	7.6
R2, Ом	13.9	13.8
A2	$110 \cdot 10^6$	$198 \cdot 10^6$
n2	0.705	0.678
A4	0.037	0.042
n4	0.902	0.903
X ²	317.8	285.4
X ² / Z	1.405	0.027
X ² /N	1.546	1.618

Таблица 2 / Table 2

Параметры ЭЭС S||S ячейки после сборки и через сутки

Parameters of the EEC of S||S cell after assembly and 24 hours later

Параметры ЭЭС	После сборки	Через сутки
R1, Ом	14.3	12
R2, Ом	17.8	17.6
A2	$35.98 \cdot 10^{-6}$	$24.62 \cdot 10^{-6}$
n2	0.758	0.800
A4	0.016	0.017
n4	0.945	0.947
X ²	2489	1667
X ² / Z	0.053	0.060
X ² /N	4.823	3.966

импеданса и небольшое уменьшение сопротивления переноса заряда (см. табл. 1 и 2).

В процессе выдержки симметричной Li||Li ячейки происходят сильные изменения – годограф импеданса смещается вправо, диаметр полуокружности увеличивается примерно в 3 раза (см. табл. 3), точка перегиба между среднечастотной частью и диффузионным хвостом смещается с 5.5 до 1.3 Гц. Смещение частоты перегиба свидетельствует о снижении коэффициента диффузии ионов в SEI ($D \downarrow$), например, из-за формирования более плотной, менее пористой, богатой неорганическими фазами (LiF/Li₂CO₃)

структуры. Увеличение омического сопротивления и сопротивления переноса заряда также говорит об увеличении сопротивления слоя SEI.

Таблица 3 / Table 3

Параметры ЭЭС Li||Li ячейки после сборки и через сутки

Parameters of the EEC of Li||Li cells after assembly and 24 hours later

Параметры ЭЭС	После сборки	Через сутки
R1, Ом	9.3	13.9
R2, Ом	10.5	29.3
A2	$29.89 \cdot 10^{-6}$	$39.5 \cdot 10^{-6}$
n2	0.875	0.825
A4	0.956	1.045
n4	0.341	0.405
X ²	5.64	5.433
X ² / Z	0.014	$5.2 \cdot 10^{-3}$
X ² /N	0.232	0.226

Характер изменения импедансов ячеек в процессе выдержки указывает на принципиально различную природу процессов, протекающих на поверхности металлического лития в симметричных Li||Li ячейках и ЛСЯ.

Вероятный механизм такой динамики связан с отличием в химическом составе и эволюции SEI [12], формирующегося на поверхности металлического лития. В симметричной Li||Li ячейке SEI возникает исключительно за счет химического восстановления компонентов электролита [13] – в данном случае аниона трифторметансульфоната лития (LiCF₃SO₃) и растворителя (сульфолана). Продукты такого разложения – преимущественно неорганические соединения, такие как LiF, Li₂CO₃, а также сульфиды и сульфонаты – обладают низкой ионной проводимостью и склонны к постепенному утолщению и уплотнению, что естественным образом приводит к росту межфазного сопротивления и замедлению диффузии ионов лития через границу раздела.

В отличие от этого в свежесобранной литий-серной ячейке сразу после сбор-

ки запускается дополнительный, термодинамически выгодный процесс: элементарная сера (S_8), содержащаяся в положительном электроде, частично растворяется в полярном сульфолане с образованием высших полисульфидов (Li_2S_8 , Li_2S_6), которые, благодаря своей растворимости и подвижности, диффундируют через объем электролита к поверхности литиевого электрода. Там они восстанавливаются до низших полисульфидов и в конечном счете до нерастворимых Li_2S_2/Li_2S . Ключевым обстоятельством является то, что получаемые сульфидные фазы, в особенности в нанокристаллическом или аморфном состоянии, формируют на литии слой SEI принципиально иного типа: более тонкий, однородный и, что особенно важно, обладающий значительно более высокой ионной проводимостью для Li^+ по сравнению с фторидно-карбонатными аналогами.

Таким образом, растворенная сера и продукты ее восстановления выполняют функцию *in situ* модификаторов SEI: они «вытесняют» электрохимически пассивные компоненты разложения электролита, обеспечивая формирование слоя SEI с благоприятными транспортными свойствами. В результате, несмотря на идентичный базовый состав электролита, динамика изменения импеданса литиевого электрода в ЛСЯ кардинально отличается от таковой в симметричной $Li||Li$ ячейке.

Это позволяет сделать вывод, что доминирующий вклад в эволюцию импеданса ЛСЯ в условиях статической выдержки обусловлен, главным образом, процессами, происходящими на серном электроде, тогда как состояние литиевого электрода остается относительно стабильным.

DRT-спектр ЛСЯ (рис. 2, табл. 4) имеет сложную форму, содержащую 8–10 пиков, охватывающих весь диапазон времен релаксаций – от наносекунд ($\tau = 5.4 \cdot 10^{-6}$ с) до десятков секунд ($\tau = 91.1$ с). Это подтверждает, что ЛСЯ – сложная электрохимическая система, где одновременно протекают

процессы на обоих электродах и в объеме электролита.

Высокочастотные пики ($\tau = 5.4 \cdot 10^{-6}$, $2.2 \cdot 10^{-5}$, $1.6 \cdot 10^{-4}$ с) (см. табл. 4) отражают:

- 1) омический отклик (аналогично другим ячейкам);
- 2) быстрые релаксации на границах фаз в композитном серном электроде (S/C, C/электролит);
- 3) перенос заряда при восстановлении $S_8 \rightarrow Li_2S_8/Li_2S_6$, который происходит при относительно высоких потенциалах и характеризуется быстрой кинетикой.

Среднечастотные пики ($\tau = 1.4 \cdot 10^{-3}$, $1.0 \cdot 10^{-2}$, $9.9 \cdot 10^{-2}$ с) соответствуют:

- 1) восстановлению средних полисульфидов лития ($Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_4$) и их адсорбции/десорбции на углеродном носителе;
- 2) формированию и релаксации слоев SEI, образованными при взаимодействии серы и полисульфидов лития с металлическим литием (Li_2S/Li_2S_2 – содержащие слои);
- 3) переносу заряда на границе Li/SEI , модифицированной сульфидными фазами.

Низкочастотные пики ($\tau = 1.17$, 91.1 с) отражают макроскопические процессы массопереноса:

- 1) $\tau \approx 1.17$ с – диффузия полисульфидов в порах серного электрода и в тонком слое у литиевого электрода;
- 2) $\tau \approx 91$ с – медленное изменение химического состава электролита в результате непрерывного обмена полисульфидами лития между электродами, а также диффузия в объеме ячейки.

На функции DRT (рис. 3, табл. 5) импеданса $S||S$ ячейки наблюдается наименьшее по сравнению с функциями DRT импеданса $Li||Li$ ячейки и ЛСЯ количество пиков – всего четыре хорошо разделимых пика, что свидетельствует о протекании 4-х независимых процессов на серном электроде. Такое четкое разделение возможно при низкой неоднородности электрода и электроли-

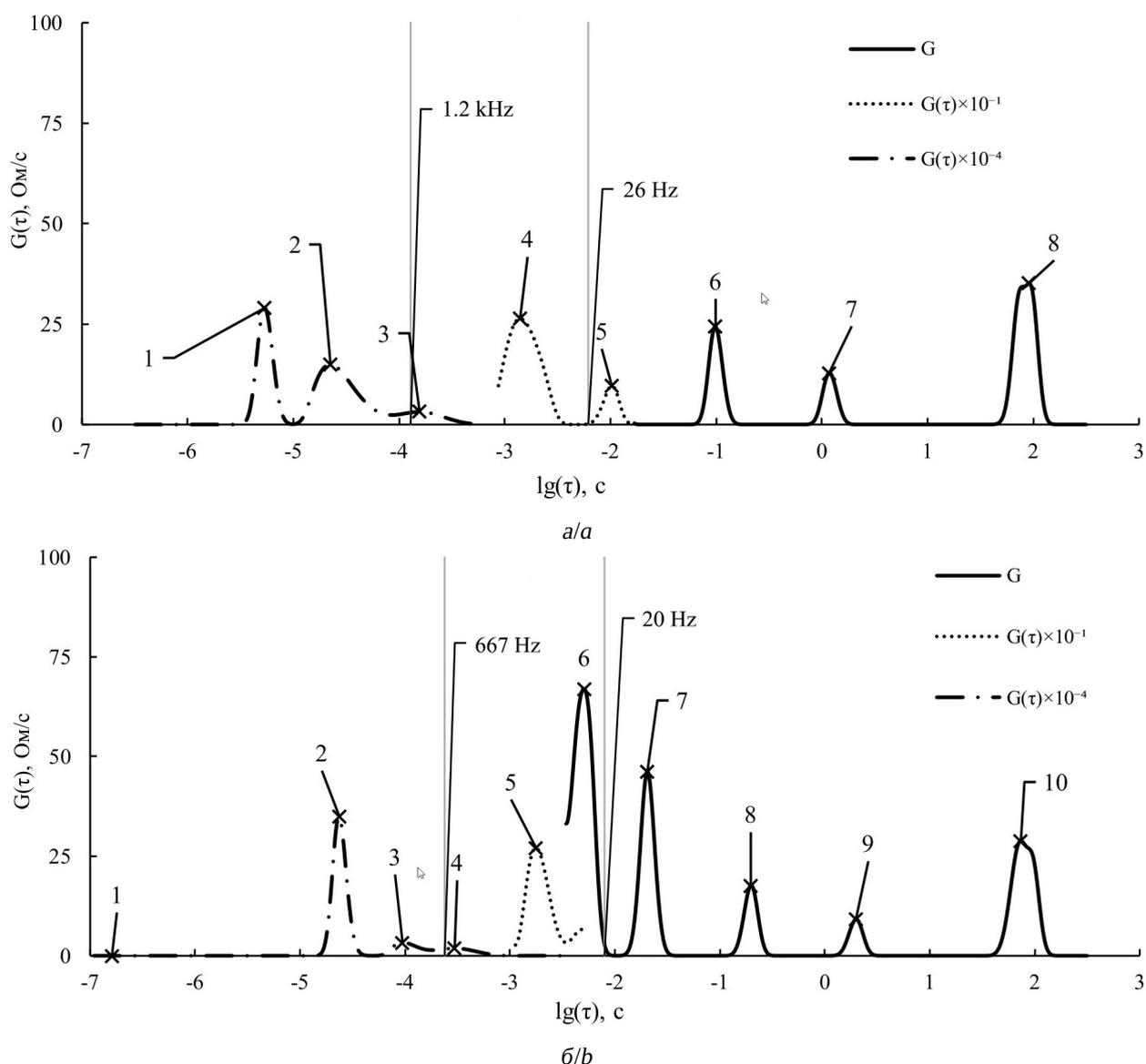


Рис. 2. Функция распределения времен релаксаций импеданса ЛСЯ после сборки (а) и через сутки (б). Режим съемки импеданса – амплитуда: 0.5 мА, 7 МГц – 10 МГц, 15 точек на декаду, 30°C

Fig. 2. DRT impedance function of the LSC after assembly (a) and 24 hours later (b). Impedance acquisition mode – amplitude: 0.5 mA, 7 MHz – 10 MHz, 15 points per ten days, 30°C

та, а также при отсутствии сильных лимитирующих факторов (например, пассивации, закупорке пор).

1. Пик при $\tau_1 \approx 1.4 \cdot 10^{-7}$ с соответствует высокочастотным процессам, вероятно, омическому отклику электролита и контактными сопротивлениям (границы токосъемник/углеродный каркас, частицы S/C).

2. Пики при $\tau_2 \approx 2.3 \cdot 10^{-5}$ с и $\tau_3 \approx 8.2 \times 10^{-5}$ с свидетельствуют о двух независи-

мых процессах переноса заряда на серном электроде. Пик при $\tau_2 \approx 2.3 \cdot 10^{-5}$ с соответствует переносу заряда на высокоактивных участках углеродного каркаса (дефектах, краях графеновых плоскостей), а пик с $\tau_3 \approx 8.2 \cdot 10^{-5}$ с – электрохимическому восстановлению элементарной серы до высших полисульфидов ($S_8 \rightarrow Li_2S_8$) на менее активных или частично экранированных участках композита. Хорошая разре-

Таблица 4 / Table 4

Параметры элементов ЛСЯ, рассчитанные из функций DRT
Parameters of the LSC elements calculated from the DRT functions

Номер пика	После сборки, $R_{el} = 9.6$ Ом			После выдержки 24 часа, $R_{el} = 8.18$ Ом		
	τ , с	R , Ом	C , Ф	τ , с	R , Ом	C , Ф
1	$5.4 \cdot 10^{-6}$	0.67	$7.99 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$1.11 \cdot 10^{-20}$	$1.7 \cdot 10^{-14}$
2	$2.2 \cdot 10^{-5}$	4.92	$4.56 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	3.18	$3.5 \cdot 10^5$
3	$1.6 \cdot 10^{-4}$	6.81	$2.30 \cdot 10^{-5}$	$9.5 \cdot 10^{-5}$	2.61	$3.3 \cdot 10^4$
4	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.38	$3.63 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	6.31	$1.9 \cdot 10^4$
5	–	–	–	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.32	$2.7 \cdot 10^2$
6	–	–	–	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.19	66.98
Σ	–	12.78	–	–	12.61	–
	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.41	$2.49 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	0.37	46.21
	$9.9 \cdot 10^{-2}$	0.91	0.11	0.20	1.31	17.64
	1.17	5.95	0.20	1.97	6.93	9.12
	91.10	1 777.07	0.05	73.78	1522.07	28.83

шенность пиков указывает на низкую степень перекрытия процессов, что характерно для однородных электродов с эффективной пропиткой электролитом.

3. Пик при $\tau_4 \approx 94.6$ с соответствует низкочастотному диффузионному/массопереносному процессу: диффузия полисульфидов лития в объеме электролита и в порах или перераспределение серы при (де)сорбции на поверхности углерода. Длительное время релаксации указывает на макроскопический масштаб переноса, лимитируемый вязкостью сульфолана и сложной морфологией электрода.

DRT-спектр Li||Li ячейки содержит девять выраженных пиков (рис. 4, табл. 6), что указывает несколько межфазных процессов на границе Li/электролит [14, 15].

Пик при $\tau \approx 1.4 \cdot 10^{-7}$ с, аналогично S||S, отражает омический отклик системы электролит + контакты.

Пики в диапазоне $\tau \sim 10^{-5}$ – 10^{-3} с (6.8×10^{-5} , $1.9 \cdot 10^{-4}$, $1.5 \cdot 10^{-3}$ с) соответствуют процессам переноса зарядов и релаксации двойного слоя на различных слоях SEI:

- наружный (преимущественно органический, пористый) слой SEI – более быстрые процессы (10^{-5} – 10^{-4} с);

- внутренний (преимущественно неорганический, плотный) слой – более медленные процессы (10^{-4} – 10^{-3} с).

Наличие нескольких близко расположенных пиков отражает неоднородность SEI по толщине, составу и проводимости, что согласуется с известными представлениями о «слоистой» структуре SEI на литии.

Пики при $\tau \sim 10^{-2}$ – 10^{-1} с ($8.6 \cdot 10^{-3}$, 4.1×10^{-2} , $1.7 \cdot 10^{-1}$ с) могут быть ассоциированы с медленной диффузией ионов Li^+ через утолщающийся SEI, а также с локальной релаксацией на объемных дефектах (микротрещины, «мертвый» литий, включения продуктов коррозии).

Пики при $\tau \sim 0.8$ – 7.2 с принадлежат к низкочастотной, диффузионно-ограниченной области:

- 1) $\tau \approx 0.83$ с – диффузия в приэлектродной области (ограниченная пористостью SEI);
- 2) $\tau \approx 7.2$ с – макроскопическая диффузия в объеме электролита/в приграничном слое.

Заметим, что после 24-часовой выдержки разброс по интенсивности пиков возрос, что говорит об увеличении неоднородности SEI.

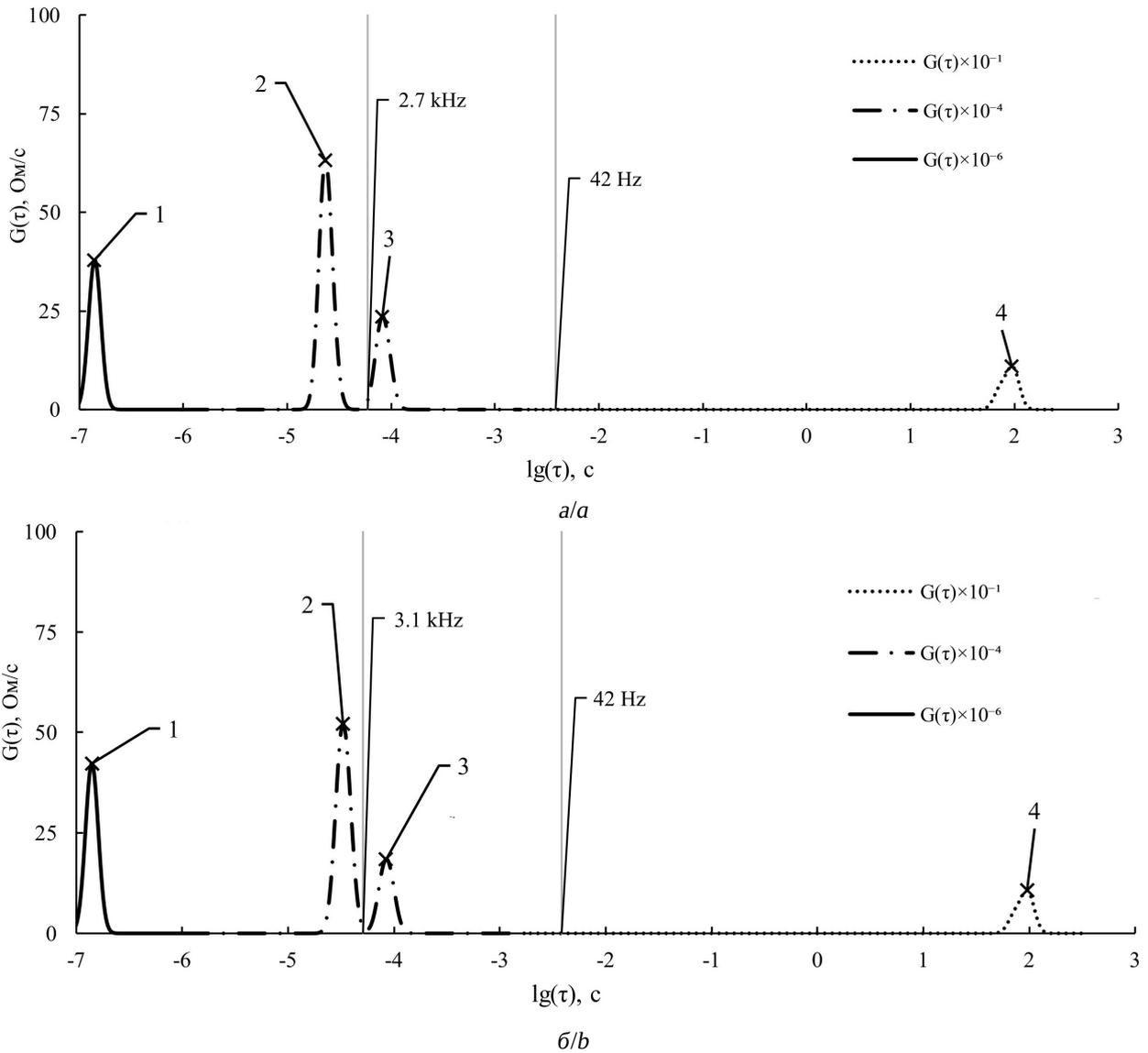


Рис. 3. Функция распределения времен релаксаций импеданса симметричной S||S ячейки после сборки (а) и через сутки (б). Режим съемки импеданса – амплитуда: 0.5 мА, 7 МГц – 10 МГц, 15 точек на декаду, 30°C

Fig. 3. DRT impedance function of a symmetrical S||S cell after assembly (a) and 24 hours later (b). Impedance-acquisition mode: amplitude: 0.5 mA, 7 MHz – 10 MHz, 15 points per ten days, 30°C

Таблица 5 / Table 5

Параметры элементов симметричной S||S ячейки, рассчитанные из функций DRT
Parameters of the elements of a symmetric S||S cell calculated from DRT functions

Номер пика	После сборки, $R_{el} = 13.64 \text{ Ом}$			После выдержки 24 часа, $R_{el} = 11.14 \text{ Ом}$		
	$\tau, \text{ с}$	$R, \text{ Ом}$	$C, \text{ Ф}$	$\tau, \text{ с}$	$R, \text{ Ом}$	$C, \text{ Ф}$
1	$1.4 \cdot 10^{-7}$	1.86	$7.5 \cdot 10^{-8}$	$1.41 \cdot 10^{-7}$	2.09	$6.72 \cdot 10^{-8}$
2	$2.3 \cdot 10^{-5}$	5.74	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$3.30 \cdot 10^{-5}$	7.12	$4.64 \cdot 10^{-6}$
3	$8.2 \cdot 10^{-5}$	7.99	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$8.45 \cdot 10^{-5}$	6.46	$1.31 \cdot 10^{-5}$
Σ	–	15.59	–	–	15.67	–
	94.57	4887.68	0.02	95.41	4711.44	0.02

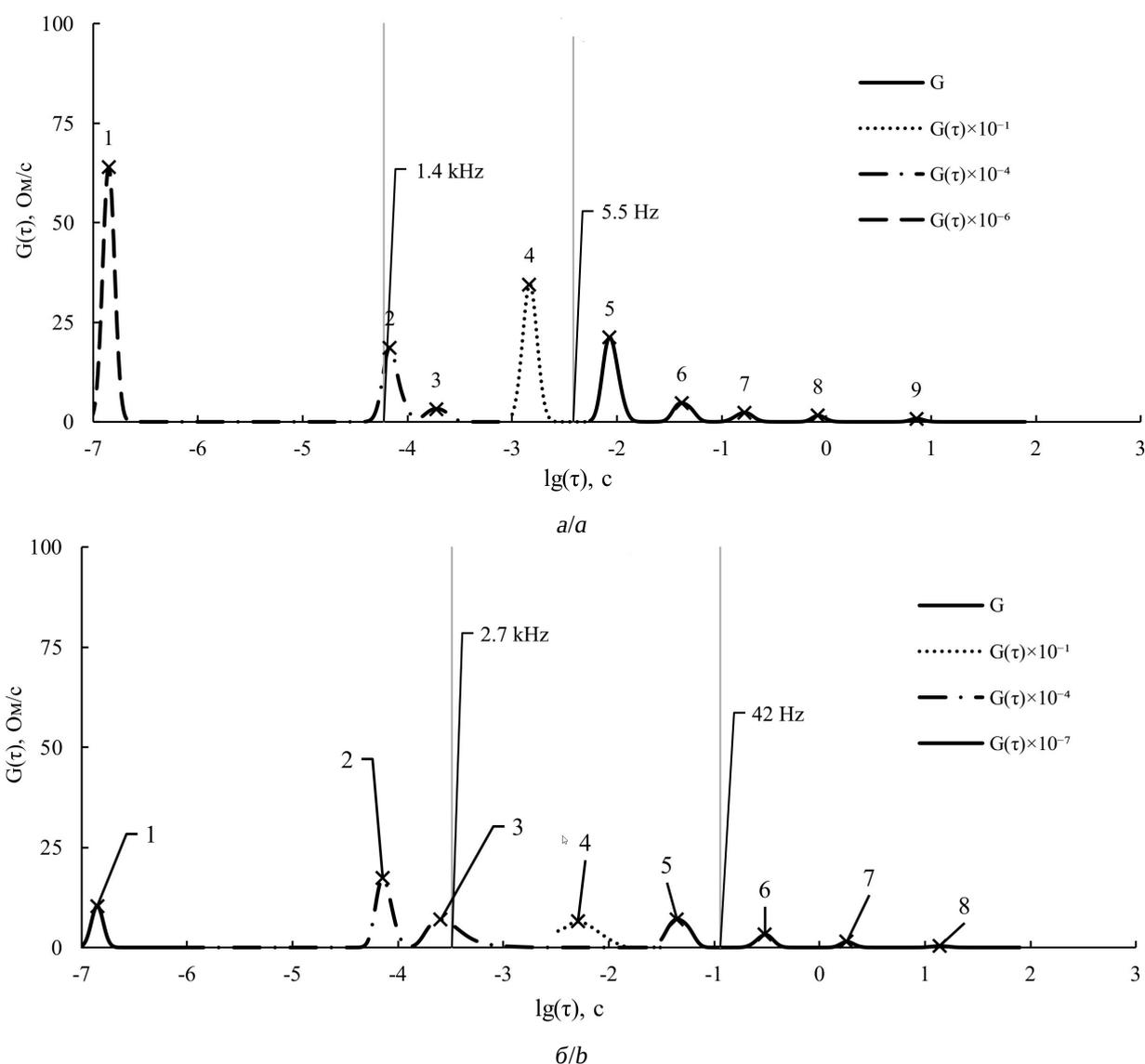


Рис. 4. Функция распределения времен релаксаций импеданса симметричной Li||Li ячейки после сборки (а) и через сутки (б). Режим съемки импеданса – амплитуда: 0.5 мА, 7 МГц – 10 МГц, 15 точек на декаду, 30°C
 Fig. 4. DRT impedance function of a symmetrical Li||Li cell after assembly (a) and after 24 hours later (b). Impedance-acquisition mode: amplitude: 0.5 mA, 7 MHz – 10 MHz, 15 points per 10 days, 30°C

Анализ электрохимического импеданса ЛСЯ ставит перед исследователями фундаментальную задачу: восстановить из интегрального отклика $Z(\omega)$ количество, природу и параметры релаксационных процессов, протекающих одновременно на положительном электроде, отрицательном электроде и в объеме электролита. Основным методом является метод эквивалентных электрических схем (ЭЭС), т. е. подбор комбинации сопротивлений, элементов

постоянной фазы диффузионных элементов (конечного элемента Варбурга, элемента Гершера и т. п.), минимизирующий отклонение расчетного спектра от экспериментального. Однако применительно к ЛСЯ, где одновременно протекают окислительно-восстановительные превращения серы, образование/растворение полисульфидов лития, формирование SEI на литии и их взаимное влияние, классический подход сталкивается с принципиальными ограничениями.

Таблица 6 / Table 6

Параметры элементов симметричной Li||Li ячейки, рассчитанные из функций DRT

Parameters of the elements of a symmetric Li||Li cell calculated from DRT functions

Номер пика	После сборки, $R_{el} = 7.10 \text{ Ом}$			После выдержки 24 часа, $R_{el} = 10.08 \text{ Ом}$		
	τ , с	R , Ом	C , Ф	τ , с	R , Ом	C , Ф
1	$1.4 \cdot 10^{-7}$	2.98	$4.7 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	4.80	$2.9 \cdot 10^{-8}$
2	$6.8 \cdot 10^{-5}$	5.88	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$	5.56	$1.3 \cdot 10^{-5}$
3	$1.9 \cdot 10^{-4}$	3.78	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	22.26	$1.1 \cdot 10^{-5}$
4	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.21	$7.1 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.36	0.01
5	–	–	–	$4.4 \cdot 10^{-2}$	0.20	0.22
Σ	–	9.86	–	–	33.18	–
	$8.6 \cdot 10^{-3}$	0.08	0.11	0.30	0.43	0.71
	$4.1 \cdot 10^{-2}$	0.10	0.40	1.81	0.97	1.87
	0.17	0.18	0.91	13.74	2.37	5.79
	0.83	0.48	1.72	–	–	–
	7.24	2.14	3.38	–	–	–

Главное из них – невозможность однозначно определить даже количество процессов по виду спектра. На годографе импеданса ЛСЯ, как правило, наблюдается одна широкая асимметричная полуокружность, плавно переходящая в наклонный диффузионный хвост. Такую форму можно аппроксимировать как одним RQ-звеном (если принять, что все процессы «усреднены»), так и несколькими RQ-звеньями. Однако, чаще всего, попытка аппроксимации спектра ЛСЯ приводит к некорректным значениям большинства RQ-цепей. В результате интерпретация остается субъективной: один и тот же спектр может трактоваться по-разному.

Эта неоднозначность обусловлена ограниченной разрешающей способностью метода ЭЭС, которая, в свою очередь, определяется двумя факторами:

- 1) спектральным перекрытием процессов с близкими постоянными времени релаксации $\tau = RC$;
- 2) неравномерностью вкладов процессов с сильно различающимися сопротивлениями.

Что касается первого, то для разрешения двух идеальных процессов ($n = 1$) метод ЭЭС требует отношения $\tau_2/\tau_1 > 3-5$, тогда как метод DRT способен разделить пи-

ки при $\tau_2/\tau_1 \approx 1.5-2$. В реальных ЛСЯ, где параметры элементов постоянной фазы (n) обычно лежат в диапазоне 0.7–0.9 (из-за шероховатости, пористости, неоднородности фаз), ширина отклика каждого процесса возрастает, и требуемое τ_2/τ_1 для разрешения увеличивается до 5–10 для ЭЭС и до 3–4 для DRT.

В наших экспериментах, например, процессы восстановления $S_8 \rightarrow Li_2S_6$ $\tau \approx 1.6 \cdot 10^{-4}$ и переноса через внутренний слой SEI $\tau \approx 1.9 \cdot 10^{-4}$ имеют $\tau_2/\tau_1 \approx 1.2$ – процессы неразличимы в импедансной плоскости, но четко разделяются в DRT-спектре.

Не менее критичным оказывается влияние соотношения сопротивлений. Рассмотрим два процесса:

- процесс А: восстановление среднецепных полисульфидов лития ($Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_4$) и их адсорбции/десорбции на углеродном носителе, $R_A = 0.38 \text{ Ом}$;
- процесс Б: перенос заряда при восстановлении $S_8 \rightarrow Li_2S_8/Li_2S_6$, $R_B = 6.81 \text{ Ом}$.

Даже при заметном различии в τ ($\tau_A \approx 1.4 \cdot 10^{-3}$, $\tau_B \approx 1.6 \cdot 10^{-4}$) вклад процесса А на годографе импеданса проявляется лишь как слабое искривление в части дуги, формируемой процессом Б. При соотношении $R_B/R_A > 2-3$ слабый процесс маскиру-

ется – его сигнал «тонет» в шуме или принимается за часть неидеальности элемента постоянной фазы.

В противоположность этому метод распределения времен релаксаций, будучи преобразованием из частотной во временную область, обладает значительно более высокой разрешающей способностью и устойчивостью к маскировке. Он не предполагает заранее заданную структуру модели, а восстанавливает распределение $\gamma(\tau)$ как решение интегрального уравнения Фредгольма I рода. В результате в спектрах ЛСЯ удается разрешить до 8–10 независимых релаксационных пиков, многие из которых оказываются уникальными – отсутствующими в симметричных Li||Li и S||S ячейках и напрямую связанными с межэлектродным переносом полисульфидов лития (шаттл-эффект).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное сопоставление функций распределения времен релаксаций симметричных ячеек Li||Li, S||S и полной ЛСЯ показало, что метод позволяет без априорного задания эквивалентной схемы разделить общий импеданс ЛСЯ на вклады литиевого и серного электродов.

Вследствие растворения серы и образования полисульфидов лития состав электролита в ЛСЯ и в симметричных Li||Li и S||S ячейках различается. В присутствии

в электролите серы и продуктов ее восстановления, на литиевом электроде формируется слой SEI, отличающийся по своим свойствам от слоя SEI, формирующегося в электролите, не содержащем серу и полисульфиды лития, поэтому СЭИ ЛСЯ не является суперпозицией СЭИ симметричных Li||Li и S||S ячеек.

Применение метода DRT для анализа СЭИ позволяет выявить специфические для ЛСЯ пики, не присутствующие в спектрах DRT симметричных ячеек Li||Li и S||S, например, пика при $\tau \approx 1.4 \cdot 10^{-3}$ с, отвечающего за формирование сульфидного SEI на литиевом электроде при его взаимодействии с растворенными в электролите серой и полисульфидами лития. Именно такие пики и позволяют отличить пассивацию поверхности литиевого электрода в электролитных системах, содержащих и не содержащих растворенные серу и полисульфиды лития.

Можно предположить, что динамика изменения положения и интенсивности пиков в спектрах DRT в ходе циклирования ЛСЯ может служить количественным индикатором эволюции SEI на литиевом электроде, активности межэлектродного переноса полисульфидов лития, накопления нерастворимых сульфидов на электродах и в поровом пространстве ЛСЯ и изменения стехиометрии окислительно-восстановительных реакций полисульфидов лития различной размерности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen Z. X., Hou L. P., Bi C. X., Cheng Q., Zhang X. Q., Li B. Q., Huang J. Q. Failure analysis of high-energy-density lithium–sulfur pouch cells // *Energy Storage Materials*. 2022. Vol. 53. P. 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.07.035>
2. Privaldos O. L. A., Lee C., Kim J. W., Lee J. Exploring failure mechanism studies for lithium-sulfur battery pouch cells // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2024. Vol. 45. Art. 101516. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101516>
3. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. М. : Наука, 1991. 336 с.
4. Иванищев А. В., Чуриков А. В., Иванищев И. А. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов // *Электрохимия*. 2008. Т. 44, № 5. С. 553–568.
5. Kolosnitsyn V. S., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Mochalov S. E. A study of the electrochemical processes in lithium–sulphur cells by impedance spectroscopy // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 1478–1482. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.105>
6. Raccichini R., Amores M., Hinds G. Critical Review of the Use of Reference Electrodes in Li-Ion Batteries: A Diagnostic Perspective // *Batteries*. 2019. Vol. 5. Art. 12. <https://doi.org/10.3390/batteries5010012>

7. Waluś S., Barchasz C., Bouchet R., Alloin F. Electrochemical impedance spectroscopy study of lithium–sulfur batteries: Useful technique to reveal the Li/S electrochemical mechanism // *Electrochimica Acta*. 2020. Vol. 359. Art. 136944. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136944>

8. Гаврилюк А. Л., Осинкин Д. А., Бронин Д. И. О применении метода регуляризации Тихонова для вычисления функции распределения времен релаксации в импедансной спектроскопии // *Электрохимия*. 2017. Т. 53, № 6. С. 651–655.

9. Wan T. H., Saccoccio M., Chen C., Ciucci F. Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 184. P. 483–499.

10. ElChemLab, DRT Analyzer : свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2022665869 Рос. Федерация / Д. В. Колосницын ; правообладатель Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук. № 2022665158 ; заяв. 15.08.2022 ; зарегистр. 23.08.2022, Бюл. 9. 1 с.

11. EC-Lab Software. URL: <https://www.biologic.net/software/ec-lab-software/> (дата обращения: 01.12.2025).

12. Aurbach D., Daroux M., McDougall G., Yeager E. B. Spectroscopic studies of lithium in an ultrahigh vacuum system // *J. Electroanal. Chem.* 1993. Vol. 358. P. 63–76. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80431-G](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80431-G)

13. Zaban A., Zinigrad E., Aurbach D. Impedance Spectroscopy of Li Electrodes. A General Simple Model of the Li-Solution Interphase in Polar Aprotic Systems // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 3089–3101.

14. Kolosnitsyn D. V., Osipova D. A., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Analysis of Impedance Spectra of a Lithium Electrode by the Distribution of Relaxation Times // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2023. Vol. 59, № 7. P. 524–537. <https://doi.org/10.1134/s1023193523070054>

15. Chen X., Li L., Liu M., Huang T., Yu A. Detection of lithium plating in lithium-ion batteries by distribution of relaxation times // *J. Power Sources*. 2021. Vol. 496. Art. 229867. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229867>

REFERENCES

1. Chen Z. X., Hou L. P., Bi C. X., Cheng Q., Zhang X. Q., Li B. Q., Huang J. Q. Failure analysis of high-energy-density lithium–sulfur pouch cells. *Energy Storage Materials*, 2022, vol. 53, pp. 315–321 <https://doi.org/10.1016/j.enstm.2022.07.035>

2. Privaldos O. L. A., Lee C., Kim J. W., Lee J. Exploring failure mechanism studies for lithium-sulfur battery pouch cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2024, vol. 45, art. 101516 <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101516>

3. Stojnov Z. B., Grafov B. M., Savova-Stojnova B., Elkin V. V. *Elektrokhimicheskij impedans* [Electrochemical impedance]. Moscow, Nauka, 1991. 336 p. (in Russian).

4. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Ivanishcheva I. A. Impedance spectroscopy of lithium-carbon electrodes. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2009, vol. 44, no. 5, pp. 553–568 (in Russian).

5. Kolosnitsyn V. S., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Mochalov S. E. A study of the electrochemical processes in lithium–sulphur cells by impedance spectroscopy. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 1478–1482. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.105>

6. Raccichini R., Amores M., Hinds G. Critical Review of the Use of Reference Electrodes in Li-Ion Batteries: A Diagnostic Perspective. *Batteries*, 2019, vol. 5, art. 12. <https://doi.org/10.3390/batteries5010012>

7. Waluś S., Barchasz C., Bouchet R., Alloin F. Electrochemical impedance spectroscopy study

of lithium–sulfur batteries: Useful technique to reveal the Li/S electrochemical mechanism. *Electrochimica Acta*, 2020, vol. 359, art. 136944. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136944>

8. Gavriľuk A. L., Osinkin D. A., Bronin D. I. On the application of Tikhonov’s regularization method to the calculation of the relaxation time distribution function in impedance spectroscopy. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2017, vol. 53, no. 6, pp. 651–655 (in Russian).

9. Wan T. H., Saccoccio M., Chen C., Ciucci F. Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 184, pp. 483–499.

10. Kolosnitsyn D. V. *Program for computer “ElChemLab, DRTAnalyzer”*, certificate 2022665869 RF. Owner Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (RU). Published 23 August, 2022. 1 p.

11. *EC-Lab Software*. Available at: <https://www.biologic.net/software/ec-lab-software/> (accessed December 1, 2025).

12. Aurbach D., Daroux M., McDougall G., Yeager E. B. Spectroscopic studies of lithium in an ultrahigh vacuum system. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 358, pp. 63–76. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80431-G](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80431-G)

13. Zaban A., Zinigrad E., Aurbach D. Impedance Spectroscopy of Li Electrodes. 4. A General Simple

Model of the Li-Solution Interphase in Polar Aprotic Systems, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, pp. 3089–3101.

14. Kolosnitsyn D. V., Osipova D. A., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Analysis of Impedance Spectra of a Lithium Electrode by the Distribution of Relaxation Times. *Russian Journal*

of Electrochemistry, 2023, vol. 59, no. 7, p. 524–537. <https://doi.org/10.1134/s1023193523070054>

15. Chen X., Li L., Liu M., Huang T., Yu A. Detection of lithium plating in lithium-ion batteries by distribution of relaxation times. *J. Power Sources*, 2021, vol. 496, art. 229867.

Поступила в редакцию 04.12.2025; одобрена после рецензирования 11.01.2026;
принята к публикации 30.01.2026; опубликована 31.03.2026
The article was submitted 04.12.2025; approved after reviewing 11.01.2026;
accepted for publication 30.01.2026; published 31.03.2026

Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 29–38

Electrochemical Energetics, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 29–38

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-29-38>, EDN: OJMUCM

Научная статья

УДК 541.13:546.824'55'221

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ТИТАНАТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ, ВЫРАЩЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОЙ ФОЛЬГИ

В. Г. Гоффман[✉], А. Р. Саратовцева, А. М. Байняшев, Л. А. Максимова, А. В. Гороховский

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, vggoff@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

Саратовцева Айна Рахатовна, аспирант кафедры химии и химической технологии материалов, batyrova.aina@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0002-6979-2539>

Байняшев Алексей Михайлович, старший преподаватель кафедры химии и химической технологии материалов, ambal281191@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

Максимова Лилия Алексеевна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии и химической технологии материалов, liliamaksimova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4351-5739>

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

Аннотация. Разработан метод формирования электродных структурированных микросистем на основе титановой фольги для применения в электрохимических устройствах хранения энергии. Метод включает трехстадийную химическую обработку поверхности титановой фольги: травление в концентрированной HCl для создания микрорельефа, обработку в водном растворе КОН для формирования слоя полититаната калия и последующее модифицирование в растворе сульфата марганца с термообработкой при 750°C. Методами СЭМ и РФА показано, что созданное в результате химической и термической обработки электрохимически активное покрытие состоит из частиц голландитоподобного твердого раствора $K_xMn_yTi_{8-y}O_{16}$, которые заполняют углубления рельефной поверхности титана, сформированные после травления кислотой. Электрохимические исследования (циклическая вольтамперометрия) в трехэлектродной ячейке (электролит – 5%-ный водный раствор KCl) продемонстрировали, что синтезированные гибридные электродные материалы обладают значительно более высокой удельной емкостью (до 3.2 Ф/см²) по сравнению с электродами, обработанными только в кислоте и щелочи (0.22 Ф/см²) и необработанными титаном (~1 Ф/см²). Показана высокая циклическая стабильность полученных электродов.

Ключевые слова: титановая фольга, химическое травление, полититанат калия, голландитоподобный твердый раствор, марганец, электрохимическая емкость, электродные материалы

Для цитирования: Гоффман В. Г., Саратовцева 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>, EDN: OJMUCM

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

Article

Electrode materials with electrochemically active titanate coatings grown on the surface of titanium foil

V. G. Goffman[✉], A. R. Saratseva, A. M. Bainyashev, L. A. Maksimova, A. V. Gorokhovsky

The Yuri Gagarin State Technical University of Saratov

77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

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

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

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

Liliia A. Maksimova, liliamaksimova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4351-5739>

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

Abstract. A method for forming electrode structured microsystems based on titanium foil was developed. These microsystems can be used in electrochemical energy storage devices. The method includes a three-stage chemical treatment of the titanium foil surface: etching in concentrated HCl to create a microrelief, processing in the aqueous solution of KOH to form a layer of potassium polytitanate and the subsequent modification in the solution of manganese sulfate with the following heat treatment at 750°C. Using the SEM and XRD methods, it was shown that the coating, obtained by the chemical and heat treatment, consists of submicron particles of hollandite-like solid solution of $K_xMn_yTi_{8-y}O_{16}$ that filled the pits on the surface of titanium which were formed by acid etching. Electrochemical studies (cyclic voltammetry) in a three-electrode cell (electrolyte – 5% aqueous KCl solution) showed that the synthesized hybrid electrode materials have a significantly higher specific capacity (up to 3.2 F/cm²) compared with the electrodes treated only with acid and alkali (0.22 F/cm²) and raw titanium (~1 F/cm²). The high cyclic stability of the obtained electrodes was demonstrated.

Keywords: titanium foil, chemical etching, potassium polytitanate, hollandite-like solid solution, manganese, electrochemical capacity, electrode materials

For citation: 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>, EDN: OJMUCM

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

ВВЕДЕНИЕ

Модификация поверхности титана и его сплавов является актуальной задачей для создания функциональных материалов, в частности электродов для электрохимических конденсаторов. Перспективным направлением является формирование на поверхности титана наноструктурированных слоев титанатов щелочных металлов. Так, известны методы обработки титана в водных растворах гидроксида калия, приводящие к образованию пористого слоя аморфного титаната калия [1, 2]. Однако пористость таких структур не всегда являлась достаточной, что стимулировало разработку усовершенствованных методов, включающих дополнительную стадию предварительного травления в соляной кислоте [3, 4]. Такая обработка способствует формированию реакционноспособного гидридного слоя (TiH_x), увеличивает удельную поверхность титана за счет неравномерного травления металла и ускоряет последующее образование слоя аморфного титаната калия с развитой пористостью [5]. Ранее было показано, что формирующийся при взаимодействии титана и его оксидов с щелочами квазиаморфный титанат калия (полититанат калия, ПТК) представляет собой сильно разупорядоченную лепидокрокитоподобную слоистую структуру, образованную двойны-

ми слоями октаэдров $TiO_{6/2}$ с подвижными катионами K^+ и H_3O^+ , а также молекулами воды, расположенными в межслоевом пространстве [6]. Недостатком полититаната калия ($K_2O_nTiO_2 \cdot mH_2O$) является его низкая структурная стабильность и склонность к постепенной кристаллизации, что ограничивает долговременную стабильность электродов. Решением этой проблемы является трансформация метастабильного ПТК в термодинамически стабильные голландитоподобные твердые растворы общей формулы $K_xM_yTi_{8-y}O_{16}$ (где М – переходный металл). Данные соединения характеризуются структурой с каналами типа 2×2 , образованными октаэдрами MO_6 и TiO_6 , что обеспечивает высокую подвижность ионов калия и, как следствие, высокую диэлектрическую проницаемость на низких частотах (10^5 – 10^7) [7–9]. Наибольший интерес представляют марганецсодержащие голландитоподобные твердые растворы титанатов, в которых марганец способен существовать в нескольких степенях окисления (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}), что способствует возникновению релаксорных диэлектрических свойств [10, 11].

Целью данной работы была разработка метода прямого синтеза нанокompозитного покрытия на основе голландитоподобного твердого раствора $K_xMn_yTi_{8-y}O_{16}$ на поверхности титановой фольги и исследование

электрохимических характеристик полученных электродных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложки использовали титановую фольгу марки ВТ 1-0 толщиной 0.5 мм. Химический состав фольги по данным EDS-анализа (мас.%) составил: Ni(0.61), Fe(0.44), Ca(0.2), Cr(0.07), Ti (остальное). Подготовку поверхности фольги проводили в три стадии согласно методике [3, 4]. Первоначально образцы обезжиривали в техническом этиловом спирте (95%). Затем проводили травление в 35.5%-ном водном растворе HCl при температуре 50°C в течение 1 ч для формирования слоя TiH_x. После промывки дистиллированной водой и сушки при 45°C образцы обрабатывали в 5Н водном растворе KOH при 60°C в течение 24 ч.

Полученное покрытие на основе ПТК подвергали модифицированию в 0.02М водном растворе сульфата марганца в течение 1 ч. После промывки и сушки в течение 4 ч при 50°C образцы отжигали при температуре 750°C в течение 1 ч. Морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, электронный микроскоп ASPEX Explorer, ASPEX Corporation, США), фазовый состав – методом рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифракто-

метр ARL X'TRA Thermo Scientific, Швейцария). Электрохимические исследования проводили на потенциостате Novocontrol (Novocontrol Technologies GmbH, Германия) в двухэлектродной ячейке и в трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения в 5%-ном водном растворе KCl.

Изучали четыре типа образцов: 1) необработанная титановая фольга; 2) фольга после травления в HCl; 3) фольга в результате последовательной обработки в HCl и KOH; 4) фольга с окончательным неорганическим голландитоподобным покрытием (после обработки в MnSO₄ и отжига). Удельную емкость (C, Ф/см²) рассчитывали с учетом геометрической площади поверхности исходной (необработанной) титановой фольги по формуле циклической вольтамперометрии:

$$C = \frac{\int IdV}{v\Delta V},$$

где v – скорость развертки потенциала, ΔV – окно потенциалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-анализ показал, что после травления в HCl на поверхности титана формируется рельефный слой толщиной 27 ± 5 мкм с углублениями диаметром 3–10 мкм и глубиной 10–20 мкм, что увеличивает удельную поверхность (рис. 1).

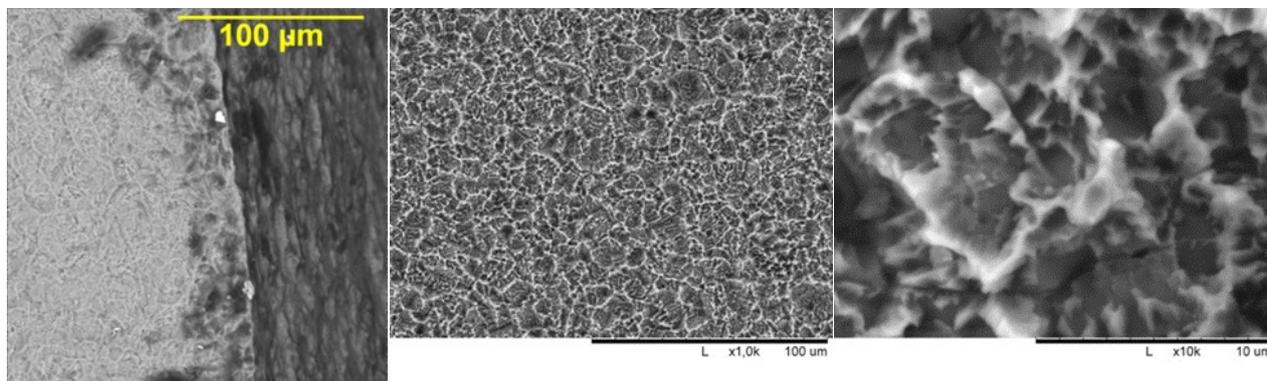


Рис. 1. Электронные фотографии поверхности титановой фольги после обработки в концентрированном растворе HCl (при различном увеличении). Слева – вид со стороны торца (шлифованный образец)

Fig. 1. Electron photographs of titanium foil surface after treatment in a concentrated HCl solution (at various magnifications). The left side shows the end view (ground sample)

Последующая обработка в щелочи приводит к формированию высокопористого слоя из пластинчатых частиц квазиаморфного полтитаната калия (рис. 2). Заключительная стадия (химическое модифицирование покрытия соединениями марганца и термическая обработка) приводит к формированию кристаллического покрытия. Электронные микрофотографии (рис. 3) демонстриру-

ют, что в результате термохимической обработки на поверхности титановой фольги формируется неоднородный слой покрытия толщиной 1–3 мкм, состоящий из субмикроразмерных волокнистых частиц и имеющий развитую поверхность. При этом в результате кристаллизации слоя аморфного полтитаната калия, модифицированного соединениями марганца, в покрытии формируются микро-

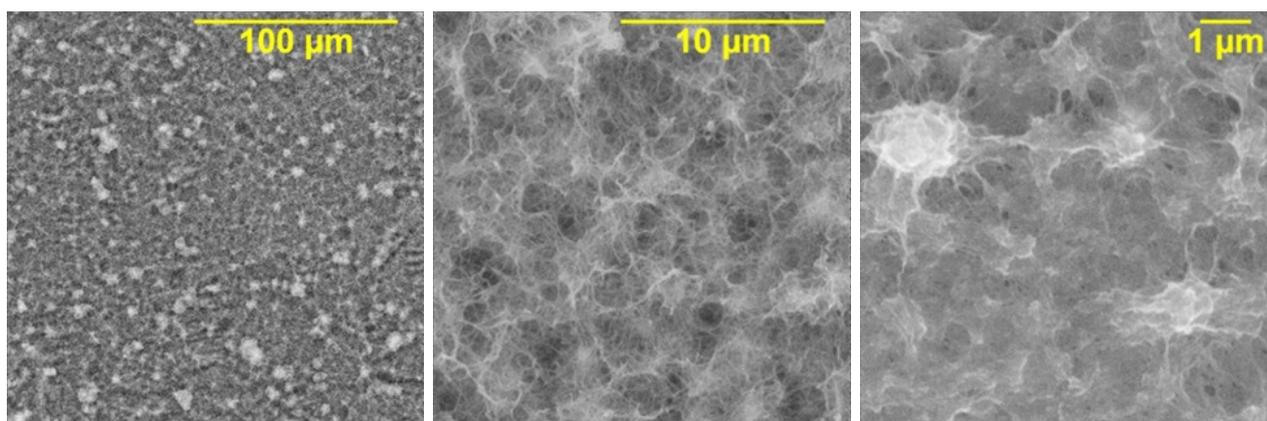


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности титановой фольги (СЭМ, при различных увеличениях), обработанной последовательно в концентрированных водных растворах HCl и KOH

Fig. 2. Electron micrographs of titanium foil surface (SEM, at various magnifications) treated sequentially in the concentrated aqueous solutions of HCl and KOH

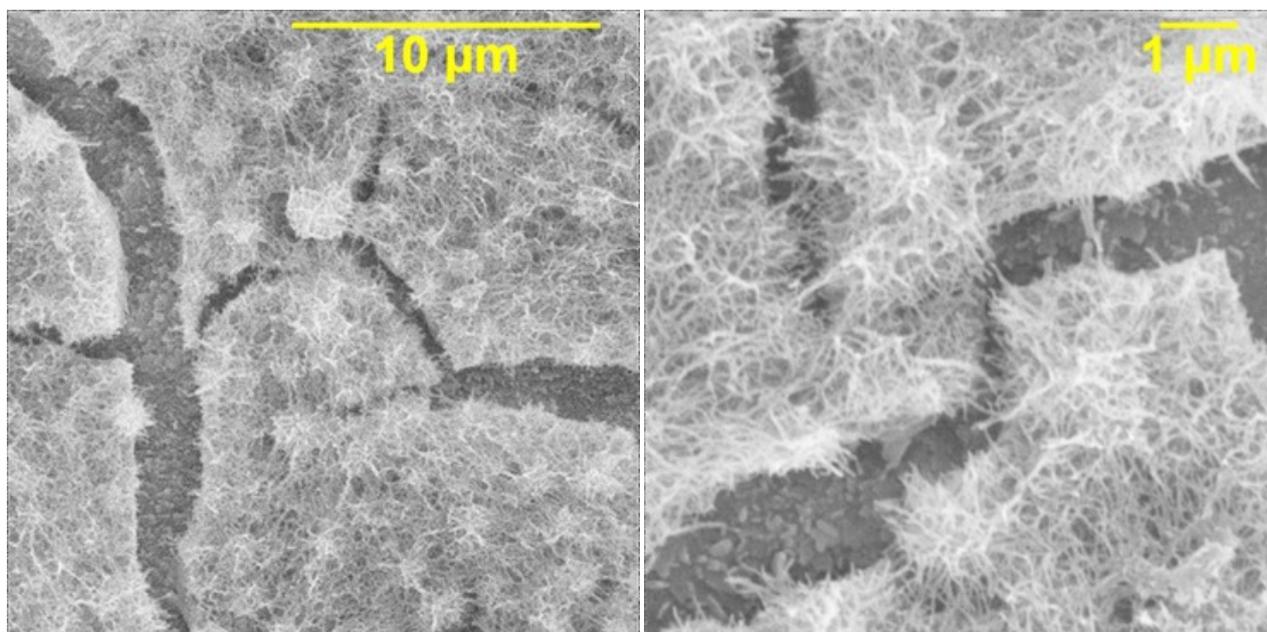


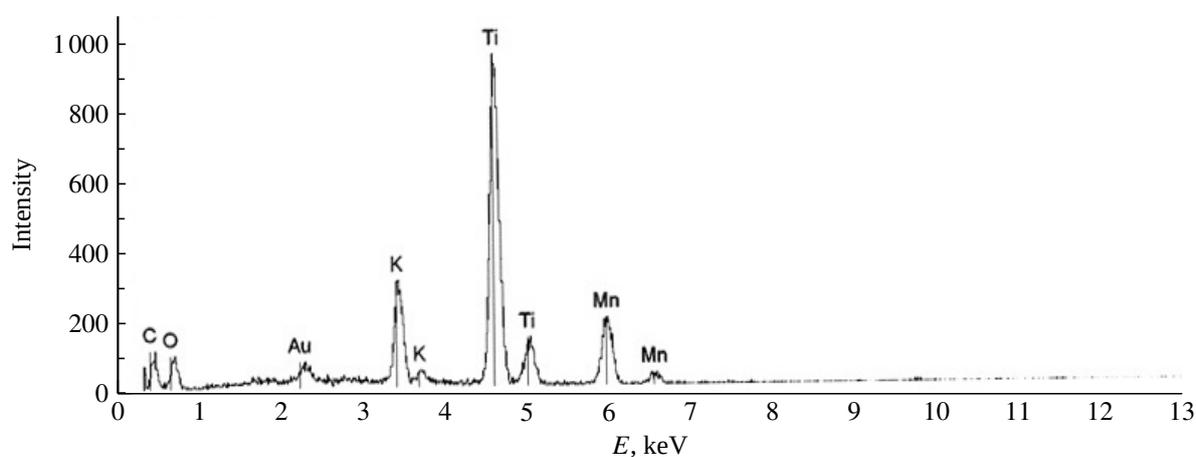
Рис. 3. Электронная фотография поверхности титановой фольги с покрытием, полученным после последовательной обработки в водных растворах HCl, KOH и $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и обжига при 750°C

Fig. 3. Electron photograph of titanium foil surface with a coating obtained after sequential treatment in the aqueous solutions of HCl, KOH and $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ and roasting at 750°C

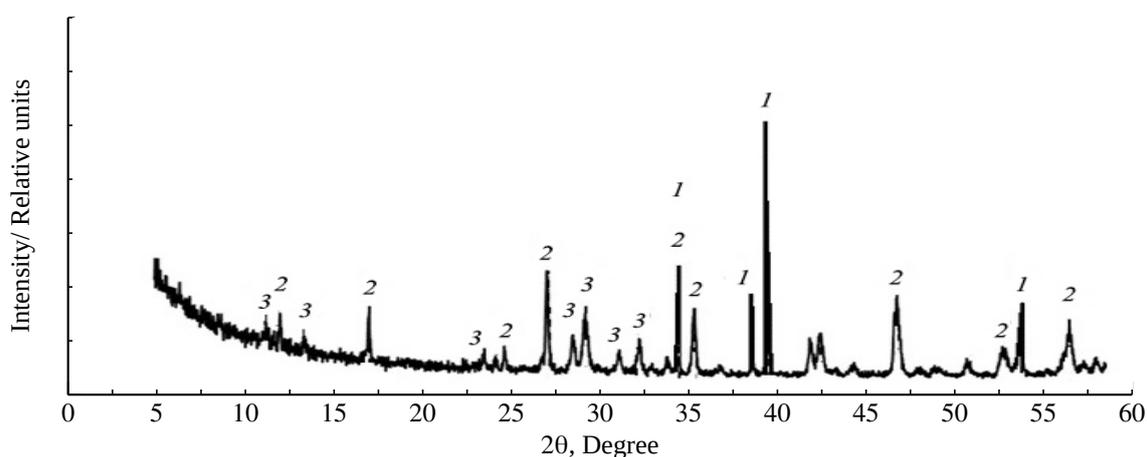
трещины, однако в их глубине поверхность подложки также покрыта кристаллическими частицами.

РФА-анализ (рис. 4) подтверждает формирование на поверхности кристаллов голландитоподобного твердого раствора ($K_{1.5}Mn_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ карта JCPDS 01-089-5540) с примесью кристаллического гексатитаната калия ($K_2Ti_6O_{13}$, карта JCPDS 00-041-1097). Рефлексы металлического титана соответствуют материалу подложки.

Электрохимические исследования выявили существенные различия между образцами. На рис. 5 представлены циклические вольтамперные зависимости, полученные при различной скорости развертки потенциала при использовании титановых электродов, обработанных в растворах кислоты и щелочи после дополнительного модифицирования в растворе сульфата марганца с последующим обжигом. Отметим, что для полученных кривых характерно отсутствие электрохимических реакций окисления-вос-



a/a



б/б

Рис. 4. РФА спектр поверхности образца титановой фольги с покрытием, полученным в результате химической и термической обработки (а) и рентгеновская дифрактограмма этого образца (б): 1 – металлический титан, 2 – голландитоподобный твердый раствор, 3 – $K_2Ti_6O_{13}$

Fig. 4. The X-ray diffraction spectrum of the sample of titanium foil surface with a coating obtained after chemical and heat treatment (a) and the X-ray diffraction pattern of this sample (b): 1 – metallic titanium, 2 – hollandite-like solid solution, 3 – $K_2Ti_6O_{13}$

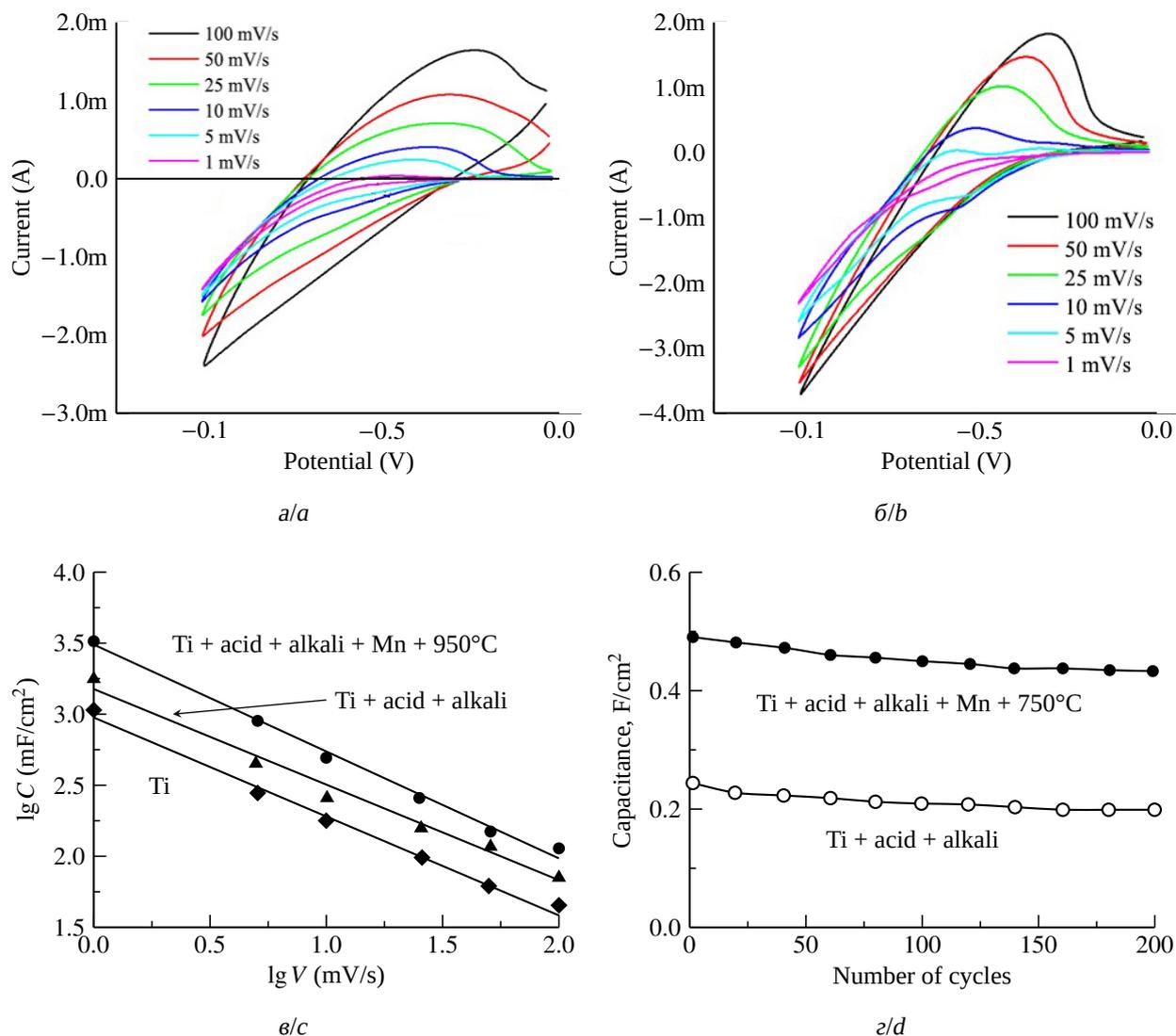


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, полученные при разной скорости развертки потенциала для титановых электродов, последовательно обработанных в растворах кислоты и щелочи (а), дополнительно обработанных в растворе сульфата Mn с последующим обжигом (б) и зависимость удельной емкости титановых электродов при использовании различных вариантов их модифицирования от потенциала развертки в логарифмических координатах (в) и от номера цикла при циклировании при $V = 1$ мВ/с (г) (цвет онлайн)

Fig. 5. Cyclic voltammograms obtained at different potential sweep rates for titanium electrodes sequentially treated in the acid and alkali solutions (a) and additionally treated in manganese sulfate solution followed by roasting (b), the dependence of the specific capacity of titanium electrodes using different modification options on the sweep potential in logarithmic coordinates (c) and on the cycle number during cycling at $V = 1$ mV/s (d) (color online)

становления в интервале потенциалов от 0 до -1.3 В.

Результаты для титановых электродов с покрытием, полученным после модифицирования в водных растворах HCl и KOH, в целом демонстрируют емкостные характеристики, аналогичные результатам, пред-

ставленным в нашей предыдущей работе при использовании металлических титановых пластин [12].

При первом цикле измерений, при развертке потенциала со скоростью 1 и 10 мВ/с емкость суперконденсаторной ячейки составляла 1.75 и 0.26 Ф/см² соответственно. При

испытаниях ячеек было проведено 200 циклов зарядки-разрядки, при этом тестируемые суперконденсаторы показали устойчивый результат (рис. 5).

В случае титанового электрода, последовательно обработанного в растворах кислоты, щелочи и сульфата марганца и обожженного при 750°C , значение удельной емкости на 1 см^2 геометрической поверхности титановой фольги увеличивается до 3.2 Ф/см^2 (рис. 5).

В исследуемом окне потенциалов (от 0 до -1.1 В) запасенная энергия на одном электроде увеличивалась от 0.63 Дж/см^2 для электродов из титановой фольги до 1.1 Дж/см^2 для титановых электродов с покрытием из квазиаморфного полититаната калия (обработка фольги в растворах кислоты и щелочи) и до $\sim 2\text{ Дж/см}^2$ в случае последовательной обработки в водных растворах кислоты, щелочи и сульфата марганца, а также последующего обжига при 750°C .

Характер зависимости емкости от скорости развертки потенциала (рис. 5) указывает на смешанный механизм накопления заряда, включающий как быстрые поверхностно-контролируемые процессы, так и реакции, скорость которых контролируется диффузией. Высокие электрохимические характеристики полученного материала обусловлены синергетическим эффектом развитой поверхности, созданной на стадии травления, а также высокой ионной проводимостью и диэлектрической проницаемостью голландитоподобной структуры, легированной марганцем.

Полученные результаты показывают, что электродные материалы на основе титановой фольги, прошедшей последовательное химическое модифицирование в концентрированных водных растворах HCl и KOH и в 0.02 Н водном растворе сульфата марганца с последующей термической обработкой при $T > 700^{\circ}\text{C}$, перспективны для использования в электрохимических накопителях энергии на водных электролитах.

Наблюдаемый эффект увеличения удельной энергоемкости электродов определяет-

ся формированием на его поверхности электрохимически активного покрытия, состоящего из высокополяризуемых диэлектриков (голландитоподобный твердый раствор с примесью гексатитаната калия), имеющих туннельную структуру и обладающих аномально высокой диэлектрической проницаемостью) [7–9]. Диэлектрические свойства, а также высокие емкостные характеристики связаны с возможностью диффузии ионов калия по одномерным каналам голландитоподобных материалов с низкой энергией активации [13].

Для более детальной интерпретации механизмов накопления заряда целесообразно рассмотреть кинетические особенности, проявляющиеся в семействе циклических вольтамперограмм при различных скоростях развертки потенциала (рис. 5, а, б). Наблюдаемая зависимость формы и площади петель от скорости развертки указывает на то, что электрохимический отклик формируется суперпозицией процессов с различными характерными временами. При увеличении скорости развертки возрастает вклад быстрых поверхностно-контролируемых процессов, тогда как при переходе к малым скоростям развертки проявляется существенное увеличение площади петли и изменение ее морфологии, что свидетельствует о вовлечении дополнительных медленных диффузионных и релаксационных механизмов.

Отсутствие узких локализованных редокс-пигов, характерных для электрохимических реакций на поверхности электродов, позволяет исключить доминирование фазовых превращений и указывает на распределенный характер отклика. В этом случае быстрый вклад может быть интерпретирован как EDLC-подобный (в широком смысле – преимущественно емкостный и поверхностно-контролируемый), тогда как медленно реализуемая составляющая относится к псевдоемкостным или диффузионным процессам, усиливающимися при снижении скорости развертки и связанными с релаксацией пространственного заряда и ионной миграцией в приповерхностных областях.

Следует отметить, что количественная реализация классического Данна-разложения ($i = k_1 \cdot v + k_2 \cdot v^{0.5}$, где коэффициент k_1 описывает вклад поверхностно-контролируемых (емкостных) процессов, k_2 описывает вклад диффузионно-контролируемых процессов) и построение профиля $b(E)$ в рамках настоящей работы не применялись и поэтому анализ ограничен качественной кинетической интерпретацией. Тем не менее, совокупность наблюдаемых признаков устойчиво указывает на смешанный механизм накопления заряда, включающий как быстрые поверхностно-контролируемые процессы, так и диффузионно-подобные вклады.

Дополнительным подтверждением смешанного кинетического режима служит степенная зависимость емкости от скорости развертки, проявляющаяся в линейном характере графиков $\lg(C)$ от $\lg(V)$ (рис. 5, в), что указывает на отклонение от идеального EDLC-поведения (поведения двухслойного электрического конденсатора) и от чисто диффузионного процесса.

Также следует подчеркнуть, что практически неизменная удельная емкость при увеличении числа циклов (рис. 5, г) свидетельствует о высокой обратимости процессов накопления заряда и отсутствии деградиационных механизмов батарейного типа. Здесь под батарейным типом понимаются объемные фарадеевские процессы, сопровождающиеся структурными изменениями. Электрохимическое поведение, наблюдаемое в нашем случае, таким механизмам не соответствует. Это подтверждает, что наблюдаемые медленные вклады в CV не связаны с фазовыми превращениями, а имеют распределенную, неразрушающую природу, характерную для гибридных емкостных систем.

Таким образом, полученные электродные материалы представляют собой один

из вариантов гибридных накопителей энергии, сочетающих преимущества разных типов накопителей: долговременных (аккумуляторов) и кратковременных (суперконденсаторов) [14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы.

1. Разработан трехстадийный метод формирования структурированных электродных микросистем на титановой фольге, включающий ее последовательную обработку в концентрированных водных растворах HCl и KOH, модифицирование полученного покрытия в водном растворе сульфата марганца и обжиг в воздушной атмосфере при $T \geq 750^\circ\text{C}$.

2. Установлено, что финальным продуктом синтеза является покрытие, состоящее из частиц голландитоподобного твердого раствора $K_xMn_yTi_{8-y}O_{16}$ и гексатитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$, полностью заполняющее поры, созданные при травлении.

3. Электрохимические исследования доказали, что нанесение голландитоподобного кристаллического покрытия на титановую фольгу приводит к значительному увеличению удельной емкости полученного электрода (до 3.2 Ф/см^2) по сравнению с электродом с покрытием на основе полтитаната калия (промежуточная стадия обработки титановой фольги в растворах HCl и KOH).

4. Показано, что механизм накопления заряда на электродах с голландитоподобным покрытием может иметь смешанный характер и обусловлен как высокой ионной проводимостью структуры, так и развитой поверхностью электрода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cai K., Lai M., Yang W., Hu R., Xin R., Liu Q., Sung K. Surface engineering of titanium with potassium hydroxide and its effects on the growth behavior of mesenchymal stem cells // Acta Biomaterialia. 2010.

Vol. 6, № 6. P. 2314–2321. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.034>

2. Tanaka S. I., Tobimatsu H., Maruyama Y., Tanaka T., Jerkiewicz G. Preparation and characterization

of microporous layers on titanium // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2009. Vol. 1, № 10. P. 2312–2319. <https://doi.org/10.1021/am900474h>

3. Wen H. B., Liu Q., De Wijn J. R., De Groot K., Cui F. Z. Preparation of bioactive microporous titanium surface by a new two-step chemical treatment // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1998. Vol. 9, № 3. P. 121–128. <https://doi.org/10.1023/A:1008859417664>

4. Jonášová L., Müller F. A., Helebrant A., Strnad J., Greil P. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium // *Biomaterials*. 2004. Vol. 25, № 7–8. P. 1187–1194. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.08.009>

5. Li F., Feng Q. L., Cui F. Z., Li H. D., Schubert H. A simple biomimetic method for calcium phosphate coating // *Surface and Coatings Technology*. 2002. Vol. 154, № 1. P. 88–93. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01710-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01710-8)

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

7. Noami K., Muraoka Y., Wakita T., Hirai M., Kato Y., Muro T., Tamenori Y., Yokoya T. Room temperature ferromagnetic behavior in the hollandite-type titanium oxide // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 107, № 7. Art. 073910. <https://doi.org/10.1063/1.3369500>

8. Besprozvannykh N. V., Sinel'shchikova O. Y., Morozov N. A., Kuchaeva S. K., Galankina O. L. Combustion synthesis and electrophysical properties of hollandites of the system $K_2O-MeO-TiO_2$ (Me = Mg, Ni, Cu) // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, № 17. P. 24283–24289. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.048>

9. Tsyganov A., Artyukhov D., Vikulova M., Morozova N., Zotov I., Brudnik S., Asmolova A.,

Zhelezov D., Gorokhovskiy A., Gorshkov N. Synthesis and Dielectric Relaxation Studies of $K_xFe_yTi_{8-y}O_{16}$ ($x = 1.4-1.8$ and $y = 1.4-1.6$) Ceramics with Hollandite Structure // *Ceramics*. 2023. Vol. 6, № 1. P. 619–629. <https://doi.org/10.3390/ceramics6010037>

10. Pearsall F., Farahmand N., Lombardi J., Dehipawala S., Gai Z., O'Brien S. Structure–property trends in a hollandite multiferroic by Fe doping: Structural, magnetic and dielectric characterization of nanocrystalline $BaMn_{3-x}Fe_xTi_4O_{14+\delta}$ // *Journal of Materials Chemistry C*. 2020. Vol. 8, № 23. P. 7916–7927. <https://doi.org/10.1039/D0TC00703J>

11. Jiang J., Li J., Long X., Zhao D., Su K., Xu D., Yang C., Qian D. Sol–gel synthesis of $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ nanorods and their applications for aqueous K-ion hybrid supercapacitors // *Materials Research Bulletin*. 2019. Vol. 109. P. 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.024>

12. Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Бурте Э. П., Слепцов В. В., Горшков Н. В., Ковынева Н. Н., Викулова М. А., Никитина Н. В. Модифицированные титановые электроды для накопителей энергии // *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т. 17, № 4. С. 225–234. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-4-225-234>

13. Tumurugoti P., Betal S., Sundaram S. K. Hollandites' crystal chemistry, properties, and processing: A review // *International Materials Reviews*. 2021. Vol. 66, № 3. P. 141–159. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1743592>

14. Tie D., Huang S., Wang J., Ma J., Zhang J., Zhao Y. Hybrid energy storage devices: Advanced electrode materials and matching principles // *Energy Storage Materials*. 2019. Vol. 21. P. 22–40. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.018>

15. Dubal D. P., Ayyad O., Ruiz V., Gomez-Romero P. Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries // *Chemical Society Reviews*. 2015. Vol. 44, № 7. P. 1777–1790. <https://doi.org/10.1039/c4cs00266k>

REFERENCES

1. Cai K., Lai M., Yang W., Hu R., Xin R., Liu Q., Sung K. Surface engineering of titanium with potassium hydroxide and its effects on the growth behavior of mesenchymal stem cells. *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 6, pp. 2314–2321. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.034>

2. Tanaka S. I., Tobimatsu H., Maruyama Y., Tanaki T., Jerkiewicz G. Preparation and characterization of microporous layers on titanium. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, vol. 1, no. 10, pp. 2312–2319. <https://doi.org/10.1021/am900474h>

3. Wen H. B., Liu Q., De Wijn J. R., De Groot K., Cui F. Z. Preparation of bioactive microporous titanium surface by a new two-step chemical treatment.

Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1998, vol. 9, no. 3, pp. 121–128. <https://doi.org/10.1023/A:1008859417664>

4. Jonášová L., Müller F. A., Helebrant A., Strnad J., Greil P. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium. *Biomaterials*, 2004, vol. 25, no. 7–8, pp. 1187–1194. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.08.009>

5. Li F., Feng Q. L., Cui F. Z., Li H. D., Schubert H. A simple biomimetic method for calcium phosphate coating. *Surface and Coatings Technology*, 2002, vol. 154, no. 1, pp. 88–93. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01710-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01710-8)

6. Mantsurov A. A., Gorokhovskii A. V., Burmistrov I. N., Tret'yachenko E. V. Structure and properties of biocompatible surface layers obtained by chemical treatment of titanium implants. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental Research], 2014, no. 11, pp. 311–315 (in Russian).
7. Noami K., Muraoka Y., Wakita T., Hirai M., Kato Y., Muro T., Tamenori Y., Yokoya T. Room temperature ferromagnetic behavior in the hollandite-type titanium oxide. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107, no. 7, art. 073910. <https://doi.org/10.1063/1.3369500>
8. Besprozvannykh N. V., Sinel'shchikova O. Y., Morozov N. A., Kuchaeva S. K., Galankina O. L. Combustion synthesis and electrophysical properties of hollandites of the system $K_2O-MeO-TiO_2$ (Me = Mg, Ni, Cu). *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 17, pp. 24283–24289. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.048>
9. Tsyganov A., Artyukhov D., Vikulova M., Morozova N., Zotov I., Brudnik S., Asmolova A., Zhelezov D., Gorokhovskiy A., Gorshkov N. Synthesis and Dielectric Relaxation Studies of $K_xFe_yTi_{8-y}O_{16}$ ($x = 1.4-1.8$ and $y = 1.4-1.6$) Ceramics with Hollandite Structure. *Ceramics*, 2023, vol. 6, no. 1, pp. 619–629. <https://doi.org/10.3390/ceramics6010037>
10. Pearsall F., Farahmand N., Lombardi J., Dehipawala S., Gai Z., O'Brien S. Structure–property trends in a hollandite multiferroic by Fe doping: Structural, magnetic and dielectric characterization of nanocrystalline $BaMn_{3-x}Fe_xTi_4O_{14+\delta}$. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, vol. 8, no. 23, pp. 7916–7927. <https://doi.org/10.1039/D0TC00703J>
11. Jiang J., Li J., Long X., Zhao D., Su K., Xu D., Yang C., Qian D. Sol–gel synthesis of $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ nanorods and their applications for aqueous K-ion hybrid supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 2019, vol. 109, pp. 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.024>
12. Goffman V. G., Gorokhovskii A. V., Burte E. P., Sleptsov V. V., Gorshkov N. V., Kovyneva N. N., Vikulova M. A., Nikitina N. V. Modified titanium electrodes for energy storage devices. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 225–234 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-4-225-234>
13. Tumurugoti P., Betal S., Sundaram S. K. Hollandites' crystal chemistry, properties, and processing: A review. *International Materials Reviews*, 2021, vol. 66, no. 3, pp. 141–159. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1743592>
14. Tie D., Huang S., Wang J., Ma J., Zhang J., Zhao Y. Hybrid energy storage devices: Advanced electrode materials and matching principles. *Energy Storage Materials*, 2019, vol. 21, pp. 22–40. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.018>
15. Dubal D. P., Ayyad O., Ruiz V., Gomez-Romero P. Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chemical Society Reviews*, 2015, vol. 44, no. 7, pp. 1777–1790. <https://doi.org/10.1039/c4cs00266k>

Поступила в редакцию 10.01.2026; одобрена после рецензирования 21.01.2026; принята к публикации 30.01.2026; опубликована 31.03.2026
The article was submitted 10.01.2026; approved after reviewing 21.01.2026; accepted for publication 30.01.2026; published 31.03.2026

Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 39–51

Electrochemical Energetics, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 39–51

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-39-51>, EDN: UDCNBN

Научная статья

УДК 544.6.018.462

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ В СМЕСЯХ СУЛЬФОЛАНА С ДИМЕТИЛДИСУЛЬФИДОМ

Л. В. Шеина[✉], А. М. Ионина, Н. В. Шакирова, Е. В. Карасева[✉], В. С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69*

Шеина Людмила Владимировна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории электрохимии Отдела электрохимической энергетики, sheina.l.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9156-0139>

Ионина Алена Михайловна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории электрохимии Отдела электрохимической энергетики, aionina27@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-4842-7294>

Шакирова Надежда Васильевна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории электрохимии Отдела электрохимической энергетики, shakirova.elchem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2003-7639>

Карасева Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией электрохимии Отдела электрохимической энергетики, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Колосницын Владимир Сергеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий Отделом электрохимической энергетики, kolos@anrb, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Аннотация. Изучены физико-химические свойства растворов литиевых солей в смесях сульфолана с диметилдисульфидом. Установлено, что введение диметилдисульфида (5–10 мас. %) в сульфолановые растворы перхлората и трифторметансульфоната лития приводит к увеличению их электропроводности, снижению вязкости и уменьшению энергий активации электропроводности и вязкого течения. Уменьшение скорректированной электропроводности сульфолановых растворов литиевых солей при введении диметилдисульфида указывает на снижение степени электролитической диссоциации литиевых солей. Наиболее существенное снижение скорректированной электропроводности наблюдается для растворов перхлората лития. При введении диметилдисульфида улучшаются низкотемпературные свойства растворов перхлората и трифторметансульфоната лития в сульфолане – снижается температура плавления и расширяется температурный диапазон метастабильного жидкофазного состояния.

Ключевые слова: электролитные растворы, перхлорат лития, трифторметансульфонат лития, сульфолан, диметилдисульфид, литиевые аккумуляторы

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 125020601630-6 «Сольватные ионные жидкости – состав, строение, физико-химические и электрохимические свойства. Применение в энергоёмких накопителях энергии – литиевых и литий-ионных аккумуляторах». Часть исследований выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 21-53-46005 «Электролит как ключевой фактор, определяющий удельную энергию литий-серных аккумуляторов».

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Для цитирования: Шеина Л. В., Ионина А. М., Шакирова Н. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С. Физико-химические свойства растворов литиевых солей в смесях сульфолана с диметилдисульфидом // Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 39–51. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-39-51>, EDN: UDCNBN

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

Article

Physicochemical properties of lithium salt solutions in mixtures of sulfolane with dimethyl disulfide

L. V. Sheina[✉], A. M. Ionina, N. V. Shakirova, E. V. Karaseva[✉], V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry UFRS RAS
69 build Prospect Oktyabrya, Ufa city 450054, Russia*

Ludmila V. Sheina, sheina.l.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9156-0139>

Alena M. Ionina, aionina27@xmail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-4842-7294>

Nadezhda V. Shakirova, shakirova.elchem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2003-7639>

Elena V. Karaseva, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Vladimir S. Kolosnitsyn, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Abstract. The physicochemical properties of lithium salt solutions in the mixtures of sulfolane with dimethyl disulfide were studied. It was established that the introduction of dimethyl disulfide (5–10% mas.) into sulfolane solutions of lithium perchlorate and lithium trifluoromethanesulfonate leads to the increase in their specific ion conductivity, the decrease in the viscosity, and the reduction in the activation energies of the specific ion conductivity and the viscous flow. The decrease in the corrected conductivity of sulfolane solutions of lithium salts upon the introduction of dimethyl disulfide indicates the decrease in the degree of the electrolytic dissociation of lithium salts. The most significant decrease in the corrected electrical conductivity is observed for lithium perchlorate solutions. The introduction of dimethyl disulfide improves the low-temperature properties of lithium perchlorate and lithium trifluoromethanesulfonate solutions in sulfolane: the melting point decreases and the temperature range of the metastable liquid-phase state expands.

Keywords: electrolyte solutions, lithium perchlorate, lithium trifluoromethanesulfonate, sulfolane, dimethyl disulfide, lithium batteries

Acknowledgments. The work was completed within the framework of a state assignment on the theme No. 125020601630-6 “Solvate Ionic Liquids – Composition, Structure, Physicochemical, and Electrochemical Properties. Application in High-Energy Storage Devices – Lithium and Lithium-ion Batteries”. Part of the research was supported by the Russian Foundation for Basic Research, Project No. 21-53-46005, “Electrolyte as a Key Factor Determining the Specific Energy of Lithium-Sulfur Batteries”.

The studies were partially carried out using equipment from the Center of Collective Use “Chemistry” of Ufa Institute of Chemistry of the UFRC RAS and the Regional Center of Collective Use “Agidel” of the UFRC RAS.

For citation: Sheina L. V., Ionina A. M., Shakirova N. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Physicochemical properties of lithium salt solutions in mixtures of sulfolane with dimethyl disulfide. *Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 39–51 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-39-51>, EDN: UDCNBN

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

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические и эксплуатационные характеристики электрохимических накопителей энергии во многом определяются химическими и физико-химическими свойствами компонентов электролитных систем – электролитных солей, растворителей и специальных функциональных добавок. Перспективными электролитными растворителями для электролитов энергоёмких литий-ионных и литий-металлических аккумуляторов являются сульфоны из-за их высокой окислительной устойчивости, термической стабильности и безопасности для природы и человека [1–4]. Однако электролитные растворы на основе индивидуальных сульфонов обладают высокой вязкостью и, как следствие, умеренной электропроводностью. Кроме того, сульфоновые электролитные системы имеют высо-

кие температуры застывания, что ограничивает их применимость при низких температурах.

Одним из наиболее эффективных способов регулирования свойств электролитных растворов является введение в их состав электролитных добавок. В качестве добавок в электролиты предложено использование соединений различной химической природы, таких как нитрат лития, виниленакарбонат, фторированные эфиры (например, 1,1,2,2-тетрафторэтил-2,2,2-трифторэтиловый эфир), азотсодержащие соединения (например, N,N-диметилацетамид), фосфорсодержащие соединения (например, трис-(триметилсилилфосфит) и др. [2, 3, 5].

Большой интерес в качестве электролитных добавок вызывают сероорганические соединения – сульфиты [6, 7], суль-

тоны [6, 8], сульфаты [9] и сульфиды [10], поскольку они могут улучшать не только транспортные свойства электролитных систем, но и свойства межфазных границ на отрицательном и положительном электродах, так как способны восстанавливаться и окисляться раньше, чем активные компоненты электродных материалов.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке электролитных систем для электрохимических накопителей энергии нового типа – литий-серных аккумуляторов (ЛСА). Интерес к ЛСА обусловлен высоким значением теоретической удельной энергии электрохимической системы литий–сера (2600 Вт·ч/кг), что определяет возможность создания аккумуляторов с рекордными энергетическими характеристиками.

Разработка ЛСА сталкивается с рядом трудностей, так как активные материалы положительного электрода – сера и промежуточные продукты электрохимического восстановления серы, полисульфиды лития (Li_2S_n) – способны растворяться в неводных электролитах. Поскольку активные материалы положительного электрода (сера и полисульфиды лития) растворены в электролите, ЛСА относят к аккумуляторам с жидким катодом [11].

Конечными продуктами электрохимического восстановления серы являются сульфид и дисульфид лития, которые плохо растворимы в электролитах и при разряде ЛСА осаждаются на поверхности углеродных частиц, образуя плотные слои, препятствующие протеканию электрохимических процессов. При заряде ЛСА твердофазные продукты электрохимического восстановления серы растворяются в результате взаимодействия с длинноцепными полисульфидами лития, которые образуются на положительном электроде.

Процесс осаждения-растворения сульфида и дисульфида лития при разряде/заряде ЛСА обратим не полностью, что приводит к снижению разрядной емкости ЛСА в процессе циклирования вследствие сни-

жения доли серы, способной подвергаться электрохимическим превращениям. Органические дисульфиды способны взаимодействовать с сульфидом и дисульфидом лития с образованием растворимых соединений. Поэтому, как один из путей увеличения длительности циклирования ЛСА, рассматривается введение добавок органических дисульфидов в электролитные системы [10, 12, 13].

Органические дисульфиды – это слабополярные соединения со слабыми донорными свойствами, поэтому их введение в электролитные растворы может снижать электропроводность электролитов. Снижение электропроводности электролитных растворов способно привести к уменьшению скоростей процессов электрохимических превращений как серы, так и полисульфидов лития. Большой интерес в качестве электролитной добавки вызывает диметилдисульфид (ДМДС). Диметилдисульфид является доступным реагентом и широко применяется в нефтепереработке в качестве осерняющего агента катализаторов и в нефтехимической промышленности как ингибитор коксообразования.

Целью работы было изучить влияние диметилдисульфида на физико-химические свойства сульфолановых растворов перхлората и трифторметансульфоната лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тетраметилсульфон $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (сульфолан, 99.5%, CAS 126-33-0, КНР) (СЛ), который был очищен и осушен вакуумной перегонкой ($t_{\text{фр}} = 87^\circ\text{C}$ при $P = 7.58 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст.). Диметилдисульфид (2,3-дитиабутан, 99.5%, CAS 624-92-0, Macklin, КНР) (ДМДС) был использован без дополнительной очистки. Физико-химические свойства растворителей представлены в табл. 1.

Перхлорат лития (LiClO_4 , 95%, Acros Organics) очищали перекристаллизацией из водного раствора и осушали в вакууме при 100°C в присутствии цеолитов мар-

Таблица 1 / Table 1

 Физико-химические свойства растворителей ($t = 30^\circ\text{C}$)

 Physicochemical properties of the solvents ($t = 30^\circ\text{C}$)

Растворитель	ММ, г/моль	ϵ	ρ , г/см ³	$\eta \cdot 10^3$, Па·с	$t_{\text{кип}}$, °C	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{всп}}$, °C
ДМДС	94.2	–	1.063 _{20°C} [15] 1.046 _{25°C} [16]	0.58 _{20°C} [15]	109 [15, 16]	–85 [15, 16]	10 [15] 15 [16]
СЛ	120.2	43.3 [17, 18]	1.263 [17, 18]	10.29 [17, 18]	287.3 [17, 18]	28.5 [17, 18]	166 [18] 177 [19]

ки 4 Å. Трифторметансульфонат лития (трифлат лития, LiSO_3CF_3 , 99.5%, содержание воды 58 ppm, Solvay Aroma Performance, КНР) перед использованием был осушен в вакууме при 40°C над молекулярными ситами 4 Å до постоянного веса. Электролитные растворы готовили объемно-весовым методом в перчаточном боксе в среде осушенного воздуха (точки росы – 56°C). Первоначально готовили 1М растворы литиевых солей в сульфолане, затем к ним добавляли заданное количество диметилдисульфида (мас. %). Молярную концентрацию литиевой соли в электролитном растворе, содержащем диметилсульфид, рассчитывали после измерения плотности раствора. Содержание исходных компонентов растворов и их концентрации представлены в табл. 2.

Остаточное содержание воды в сульфолане и электролитных растворах по результатам кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с использованием автоматического титратора Titroline[®]7500 KF trace (SI Analytics, Германия) не превышало 30 ± 5 ppm.

Физико-химические свойства электролитных растворов изучали аналогично работе [14]. Удельную электропроводность

определяли в кондуктометрических ячейках с черненными платиновыми электродами, откалиброванных по растворам KCl, кинематическую вязкость – в вискозиметрах Уббелоде, модернизированных для работы с безводными растворами. Плотность растворов измеряли с помощью вибрационного измерителя плотности ВИП-2МП (Termex, Россия). Динамическую вязкость рассчитывали из кинематической вязкости и плотности растворов. Корректированную (исправленную на вязкость) электропроводность рассчитывали как произведение удельной электропроводности на динамическую вязкость ($\chi\eta$). Энергии активации электропроводности ($E_{\text{акт}}(\chi)$) и вязкого течения ($E_{\text{акт}}(\eta)$) были рассчитаны по уравнению Аррениуса из температурных зависимостей удельной электропроводности и динамической вязкости.

ДСК исследования проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH 214 Polyma (Netzsch, Германия) в атмосфере аргона в температурном диапазоне от -70 до 50°C при скорости охлаждения/нагрева 1 К/мин. Образец нагревали от комнатной температуры до 50°C , выдерживали в изотермических условиях 30 мин, затем охла-

Таблица 2 / Table 2

Составы изученных электролитных растворов

Compositions of the examined electrolyte solutions

Литиевая соль	$C_{\text{соли}}$		ДМДС, мас. %	Литиевая соль	$C_{\text{соли}}$		ДМДС, мас. %
	m	M			m	M	
LiClO_4	0.83	1.0	0	LiSO_3CF_3	0.88	1.0	0
	0.78	0.95	5.3		0.81	0.95	5.0
	0.74	0.89	9.8		0.77	0.89	9.3

ждали до -70°C и выдерживали при этой температуре 1 ч. После охлаждения образец вновь нагревали до 50°C и после 30-минутной выдержки операцию сканирования температуры повторяли. Таким образом операцию сканирования температуры проводили 3 раза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства аниона литиевой соли оказывают существенное влияние на закономерности электрохимических процессов в ЛСА при их заряде и разряде [20]. Поэтому в качестве объектов исследований были выбраны электролитные растворы с литиевыми солями, анионы которых существенно различаются по своим донорным свойствам – перхлорат лития и трифторметансульфонат лития. Содержание ДМДС в электролитных растворах ограничили 10 мас.%, поскольку более высокие концентрации ДМДС могли привести к снижению растворимости литиевых солей и существенному уменьшению степени их электролитической диссоциации.

Электролитная система LiClO₄ – сульфолан – ДМДС

Физико-химические свойства 1М растворов LiClO₄ в смесях сульфолана с диметилдисульфидом изучены в температурном диапазоне от 30 до 60°C . На рис. 1 представлены температурные зависимости удельной электропроводности, динамической вязкости, плотности и скорректированной электропроводности растворов перхлората лития в сульфолане [4] и в смесях растворителей. При введении диметилдисульфида удельная электропроводность 1М раствора перхлората лития в сульфолане увеличивается (рис. 1, а), а динамическая вязкость и плотность растворов уменьшаются (рис. 1, б и рис. 1, в).

Электропроводность электролитных растворов определяется двумя факторами – концентрацией и подвижностью ионов в растворе. Концентрация ионов в растворе

определяется степенью электролитической диссоциации соли. Выявить влияние добавок ДМДС на степень электролитической диссоциации соли можно на основе анализа характера изменения скорректированной (исправленной на вязкость) электропроводности. Снижение скорректированной электропроводности сульфолановых растворов LiClO₄ при введении диметилдисульфида (рис. 1, з) указывает на уменьшение степени электролитической диссоциации перхлората лития. Увеличение удельной электропроводности растворов происходит за счет повышения подвижности ионов, образующихся в результате электролитической диссоциации соли, из-за снижения вязкости.

Энергии активации электропроводности и вязкого течения сульфоланового раствора перхлората лития при введении диметилдисульфида уменьшаются (рис. 2).

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано фазовое поведение 1М растворов LiClO₄ в сульфолане и в сульфолане, содержащем 9.8 мас.% диметилдисульфида. На кривых нагревания/охлаждения 1М раствора LiClO₄ в смеси сульфолана с диметилдисульфидом (рис. 3, б), так же как в 1М растворе LiClO₄ в сульфолане (рис. 3, а), наблюдается по одному эндо- и экзо-пику, но положение пиков и форма изменяются.

На кривых охлаждения 1М сульфоланового раствора LiClO₄, содержащего диметилдисульфид, экзо-пик представляет собой суперпозицию нескольких пиков с общим максимумом при -50°C (рис. 3, б), тогда как без добавки ДМДС максимум экзопика наблюдается при температуре -21°C (рис. 3, а).

Эндо-пики на кривых нагревания растворов перхлората лития в сульфолане и в смеси сульфолана с диметилдисульфидом – несимметричные и вытянуты относительно оси температуры, поэтому точно установить температуру начала пика (температуру плавления растворов) сложно. Для раствора LiClO₄ в смеси сульфолана с диметилдисульфидом $t_{\text{нач}} \sim -25^{\circ}\text{C}$

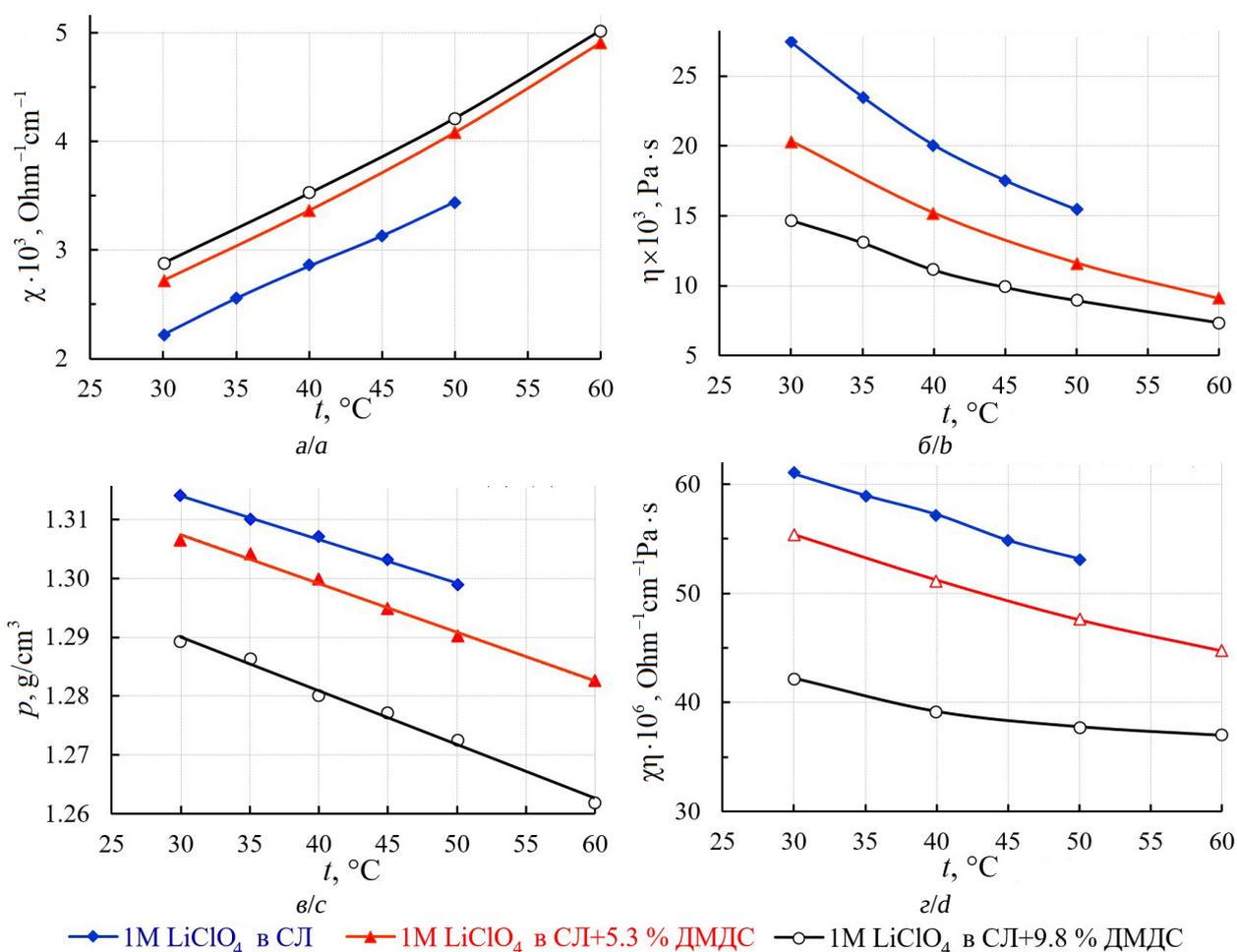


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (а), динамической вязкости (б), плотности (в) и скорректированной электропроводности (г) 1 М раствора LiClO₄ в сульфолане [4] и растворов LiClO₄ в смесях сульфолана (СЛ) с диметилдисульфидом (ДМДС)

Fig. 1. Temperature dependences of the specific ion conductivity (a), the dynamic viscosity (b), the density (c), and the corrected ion conductivity (d) of 1 M of LiClO₄ solution in sulfolane [4] and LiClO₄ solutions in the mixtures of sulfolane (SL) and dimethyl disulfide (DMDS)

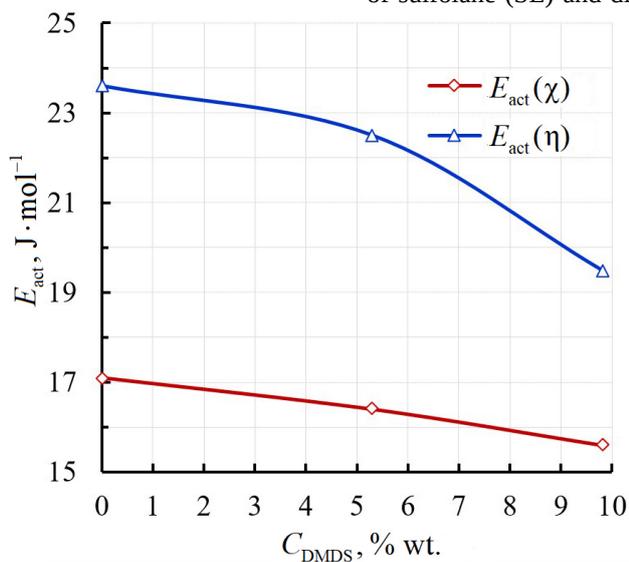


Рис. 2. Концентрационные зависимости энергий активации электропроводности и вязкого течения 1М растворов LiClO₄ в сульфолане и в смесях сульфолана с ДМДС в температурном диапазоне от 30 до 60°C

Fig. 2. Concentration dependences of the activation energies of specific ion conductivity and viscous flow of 1 M of LiClO₄ solutions in sulfolane and in the mixtures of sulfolane and dimethyl disulfide in the temperature range from 30 to 60°C

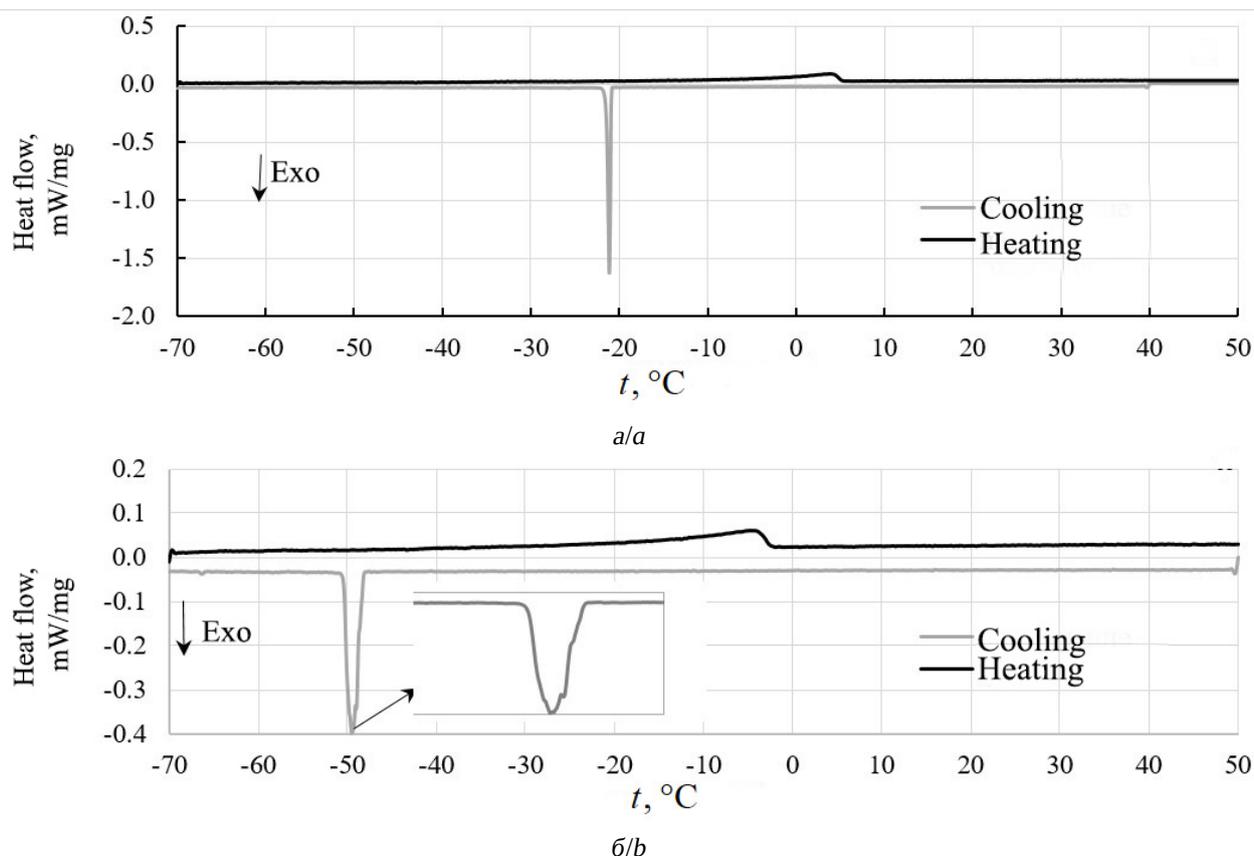


Рис. 3. ДСК кривые нагревания-охлаждения 1М растворов LiClO_4 в сульфолане (а) и в смеси сульфолана с 9.8 мас. % диметилдисульфида (б). Скорость нагревания/охлаждения 1 К/мин

Fig. 3. DSC heating-cooling curves of 1 M of LiClO_4 solutions in sulfolane (a) and in the mixture of sulfolane and 9.8 wt% dimethyl disulfide (b). Heating/cooling rate is 1 K/min

и $t_{\max} = -4.7^\circ\text{C}$, тогда как для 1М раствора LiClO_4 в сульфолане $t_{\text{нач}} \sim -5^\circ\text{C}$ и $t_{\max} = 4.0^\circ\text{C}$.

Таким образом, добавка диметилдисульфида к раствору LiClO_4 в сульфолане приводит к снижению температуры плавления с -5°C до $\sim -25^\circ\text{C}$ и расширению температурного диапазона жидкофазного метастабильного состояния раствора.

Электролитная система LiSO_3CF_3 – сульфолан – ДМДС

Физико-химические свойства 1М растворов LiSO_3CF_3 (LiTf) в сульфолане [4] и в смесях сульфолана с диметилдисульфидом представлены на рис. 4. Введение диметилдисульфида в 1М раствор трифлата лития в сульфолане в количестве от 5.0 до 9.3% вес. слабо увеличивает удельную

электропроводность электролитного раствора (рис. 4, а). Хотя вязкость сульфоланового раствора трифлата лития при введении диметилдисульфида снижается значительно (рис. 4, б), динамическая вязкость раствора, содержащего 9.3 мас. % ДМДС, почти вдвое ниже вязкости 1М раствора трифлата лития в сульфолане. Корректированная электропроводность растворов трифлата лития в сульфолане, содержащих ДМДС (рис. 4, з), ниже корректированной электропроводности 1М раствора LiSO_3CF_3 в сульфолане и слабо изменяется с повышением температуры. Снижение корректированной электропроводности растворов указывает на уменьшение степени электролитической диссоциации трифлата лития в сульфолане при введении в электролитный раствор диметилдисульфида.

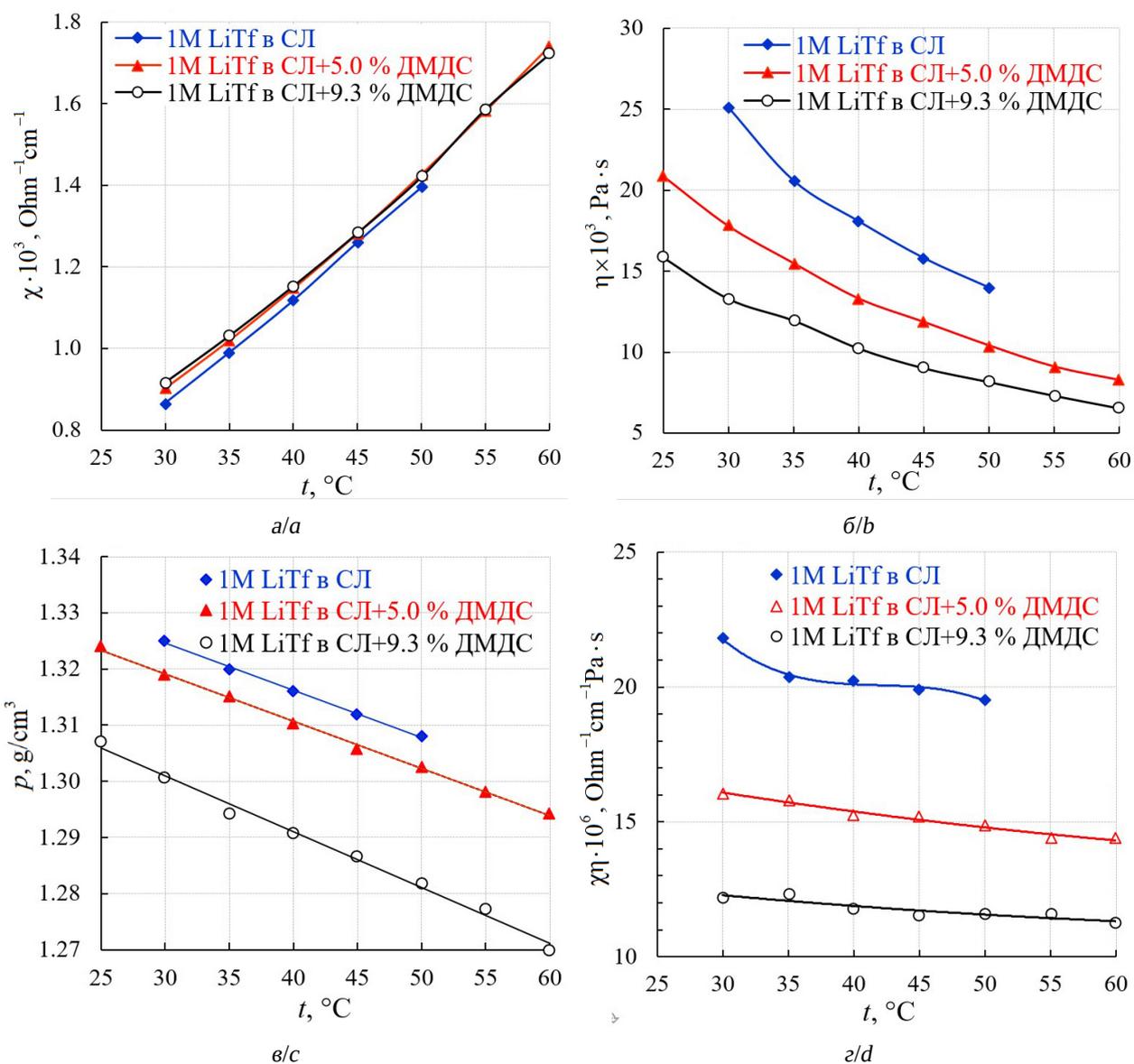


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности (а), скорректированной электропроводности (д), динамической вязкости (б) и плотности (в) 1 М раствора LiCF_3SO_3 (LiTf) в сульфолане [4] и в смесях сульфолана (СЛ) с диметилдисульфидом (ДМДС)

Fig. 4. Temperature dependences of the specific ion conductivity (a), the corrected ion conductivity (d), the dynamic viscosity (b), and the density (c) of a 1 M of LiCF_3SO_3 (LiTf) solution in sulfolane [4] and in the mixtures of sulfolane (SL) and dimethyl disulfide

Энергии активации электропроводности и вязкого течения 1М раствора трифлата лития в сульфолане при введении ДМДС значительно уменьшаются (рис. 5).

На кривых охлаждения 1М раствора трифлата лития в сульфолане (рис. 6, а) наблюдаются два экзотермических пика с максимумами при 4.5°C и -32°C . На кривых нагревания этого раствора наблюда-

ется экзо-пик слабой интенсивности при -19°C и эндо-пик с $t_{\text{max}} = 8.5^\circ\text{C}$. По температуре начала эндо-пика кривой нагревания определили температуру плавления раствора, которая составила 5.5°C .

Низкотемпературные свойства раствора трифлата лития в сульфолане изменяются при введении диметилдисульфида (рис. 6, б). Экзо-пики, наблюдаемые на кри-

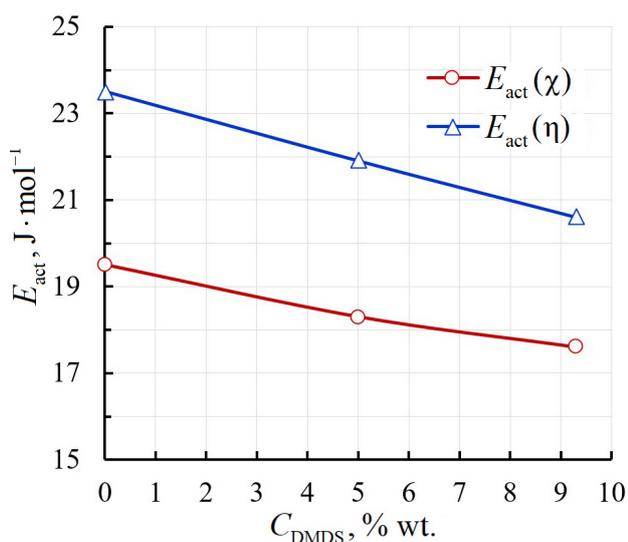


Рис. 5. Концентрационные зависимости энергий активации электропроводности и вязкого течения 1М растворов LiSO_3CF_3 в сульфолане и в смесях сульфолана с ДМДС в температурном диапазоне от 30 до 60°C

Fig. 5. Concentration dependences of the activation energies of the specific ion conductivity and the viscous flow of 1 M of LiSO_3CF_3 solutions in sulfolane and in the mixtures of sulfolane and dimethyl disulfide in the temperature range from 30 to 60°C

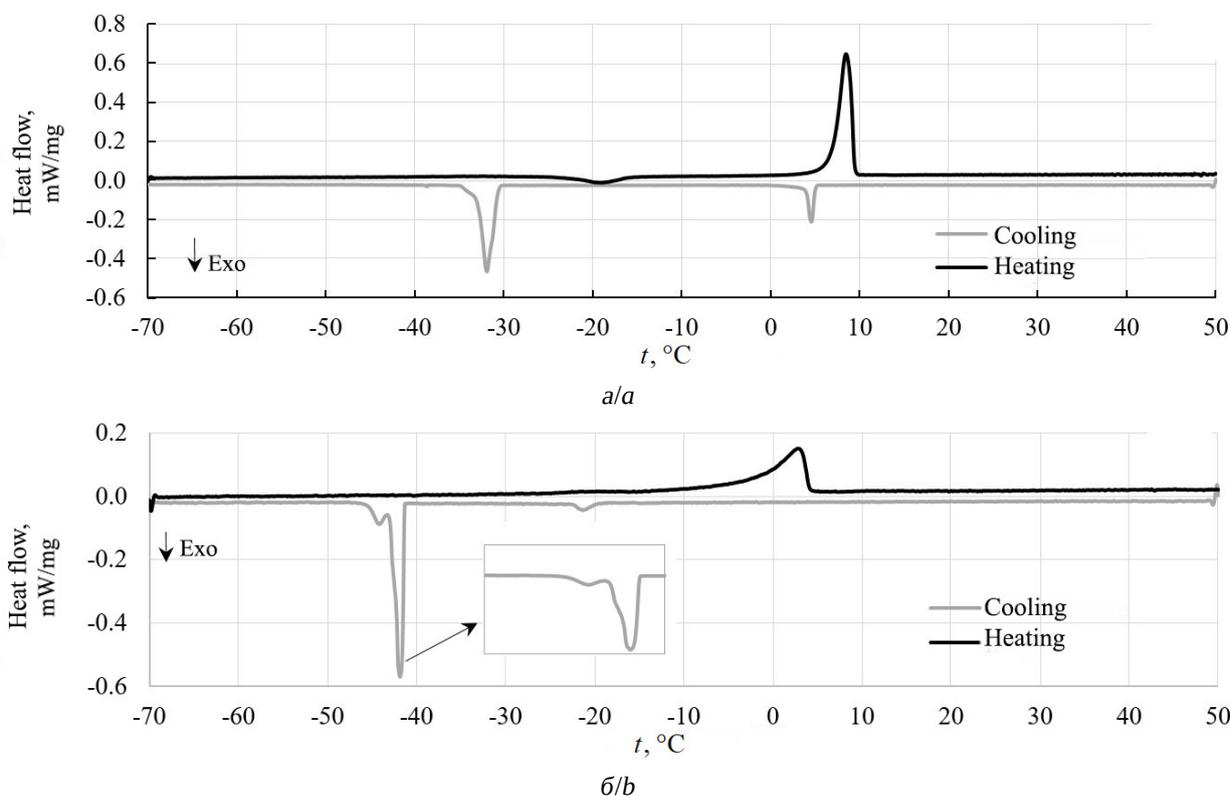


Рис. 6. ДСК кривые нагревания-охлаждения 1М раствора LiCF_3SO_3 в сульфолане (а) и в смеси сульфолана с 9.3 мас. % диметилдисульфида (б). Скорость нагревания/охлаждения 1К/мин

Fig. 6. DSC heating-cooling curves of 1 M of LiCF_3SO_3 solution in sulfolane (a) and in the mixture of sulfolane and 9.3 wt% dimethyl disulfide (b). Heating/cooling rate is 1 K/min

вой охлаждения, смещаются в более отрицательную область до -21 и -43°C , причем экзо-пик с максимумом -43°C представляет собой суперпозицию нескольких пиков (рис. 6, б). Эндо-пик на кривой нагревания – несимметричный, с протяжен-

ным начальным участком и максимумом при 2.8°C . Температура плавления 1М раствора LiSO_3CF_3 в сульфолане с добавкой 9.3 мас. % ДМДС, рассчитанная по точке перегиба на эндо-пике, составила примерно -15°C .

Для сравнительного анализа на рис. 7 представлены изотермы (30°C) удельной электропроводности, динамической вязкости и скорректированной электропроводности растворов перхлората и трифлата лития в сульфолане с добавками диметилдисульфида. Как следует из результатов исследования, степень влияния добавок ДМДС на свойства сульфолановых растворов литиевых солей определяется свойствами их анионов. Степень влияния добавок ДМДС на свойства сульфолановых растворов перхлората лития проявляется силь-

нее, чем на свойства растворов трифлата лития. Так, электропроводность растворов перхлората лития в сульфолане при введении 9.8% вес. ДМДС увеличивается на 30%, а растворов трифлата лития – всего на 5%. Вне зависимости от аниона соли, скорректированная электропроводность сульфолановых растворов литиевых солей при введении ДМДС снижается, причем в большей степени для сульфоланового раствора перхлората лития.

Различия в степени влияния ДМДС на свойства сульфолановых растворов ли-

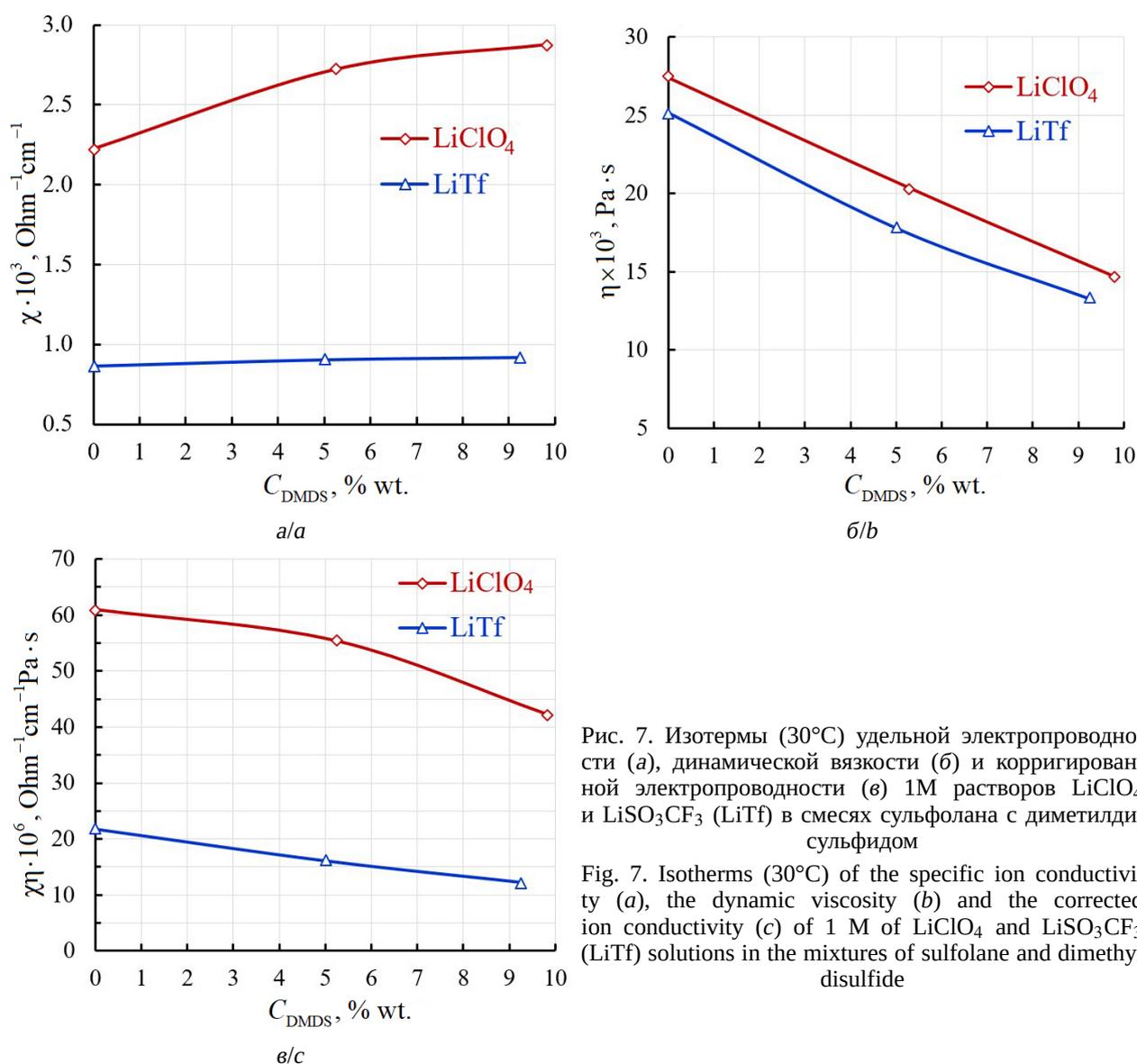


Рис. 7. Изотермы (30°C) удельной электропроводности (а), динамической вязкости (б) и скорректированной электропроводности (в) 1М растворов LiClO_4 и LiSO_3CF_3 (LiTf) в смесях сульфолана с диметилдисульфидом

Fig. 7. Isotherms (30°C) of the specific ion conductivity (a), the dynamic viscosity (b) and the corrected ion conductivity (c) of 1 M of LiClO_4 and LiSO_3CF_3 (LiTf) solutions in the mixtures of sulfolane and dimethyl disulfide

тивных солей могут быть объяснены различиями в степени их ассоциации. Так, степень ассоциации перхлората лития в сульфолане составляет 18.2, а трифлата лития – 50.9 [4]. Вероятно, для раствора перхлората лития в сульфолане уменьшение степени электролитической диссоциации при добавлении слабополярного диметилдисульфида компенсируется снижением вязкости раствора, а в случае трифлата лития – не компенсируется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что введение диметилдисульфида (5–10 мас. %) в 1М сульфолановые растворы перхлората и трифлата лития приводит к увеличению их удельной электропроводности, сниже-

нию вязкости, уменьшению энергий активации электропроводности и вязкого течения. Вне зависимости от природы аниона корригированная электропроводность сульфолановых растворов литиевых солей при введении диметилдисульфида уменьшается. Наиболее существенно уменьшение корригированной электропроводности наблюдается для сульфолановых растворов перхлората лития. Уменьшение корригированной электропроводности обусловлено снижением степени электролитической диссоциации литиевых солей в сульфолане при введении диметилдисульфида. Введение диметилдисульфида приводит к снижению температуры плавления сульфолановых растворов LiClO_4 и LiSO_3CF_3 на 20–25°C и расширению температурного диапазона жидкофазного метастабильного состояния растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong L., Zhong S., Yuan B., Ji Y., Liu J., Liu Y., Yang C., Han J., He W. Electrolyte engineering for high-voltage lithium metal batteries // *Research*. 2022. Vol. 2022. Art. 2104699. <https://doi.org/10.34133/2022/9837586>
2. Fan X., Wang C. High-voltage liquid electrolytes for Li batteries: Progress and perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Vol. 50. P. 10486–10566. <https://doi.org/10.1039/D1CS00450F>
3. Lu D., Xu G., Hu Z., Cui Z., Wang X., Li J., Huang L., Du X., Wang Y., Ma J., Lu X., Lin H.-J., Chen C.-T., Nugroho A. A., Tjeng L. H., Cui G. Deciphering the interface of a high-voltage (5 V-Class) Li-ion battery containing additive-assisted sulfolane-based electrolyte // *Small Methods*. 2019. Vol. 3. Art. 1900546. <https://doi.org/10.1002/smt.201900546>
4. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts // *Russ. J. Electrochem.* 2008. Vol. 44, № 5. P. 575–578. <https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>
5. Xia J., Dahn J. R. Improving sulfolane-based electrolyte for high voltage Li-ion cells with electrolyte additives // *J. of Power Sources*. 2016. Vol. 324. P. 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.008>
6. Tong B., Song Z., Wan H., Feng W., Armand M., Liu J., Zhang H., Zhou Z. Sulfur-containing compounds as electrolyte additives for lithium-ion batteries // *InfoMat*. 2021. Vol. 3. P. 1364–1392. <https://doi.org/10.1002/inf2.12235>
7. Leggesse E. G., Jiang J.-C. Theoretical study of the reductive decomposition of ethylene sulfite: A film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries // *J. Phys. Chem. A*. 2012. Vol. 116, № 45. P. 11025–11033. <https://doi.org/10.1021/jp3081996>
8. Zhang B., Metzger M., Solchenbach S., Payne M., Meini S., Gasteiger H. A., Garsuch A., Lucht B. L. Role of 1,3-propane sultone and vinylene carbonate in solid electrolyte interface formation and gas generation // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119. P. 11337–11348. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00072>
9. Su C.-C., He M., Dato M. A., Liu Z., Hafiz H., Lopez J., Amine K. Constructing synthetic organosulfur additive for high voltage lithium-ion batteries // *Nano Energy*. 2025. Vol. 137. Art. 110807. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.110807>
10. Zuo X., Zhao M., Ma X., Xiao X., Liu J., Nan J. Effect of diphenyl disulfide as an additive on the electrochemical performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ /graphite batteries at elevated temperature // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 245, № 10. P. 705–714. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.155>
11. Mikhaylik Y. V., Akridge J. R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151, № 11. P. A1969–A1976. <https://doi.org/10.1149/1.1806394>
12. Chen S., Dai F., Gordin M. L., Yu Z., Gao Y., Song J., Wang D. Functional organosulfide electrolyte promotes an alternate reaction pathway to achieve high performance in lithium–sulfur batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. P. 4231–4235. <https://doi.org/10.1002/anie.201511830>
13. Chen S., Gao Y., Yu Z., Gordin M. L., Song J., Wang D. High capacity of lithium-sulfur batteries at low electrolyte/sulfur ratio enabled by an

organosulfide containing electrolyte // *Nano Energy*. 2017. Vol. 31. P. 418–423. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.057>

14. Sheina L. V., Karaseva E. V., Lobov A. N., Kolosnitsyn V. S. Physicochemical and electrochemical properties of lithium trifluoromethanesulfonate solutions in sulfolane mixtures of 1,3-dioxolane // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2025. Vol. 99, № 2. P. 308–317. <https://doi.org/10.1134/S0036024424703345>

15. Диметилдисульфид // ХиМиК. Сайт о химии и химический форум. URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/1344.html>

16. Dimethyl disulfide // Sigma-Aldrich : [сайт]. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/aldrich/471569>

17. Каранетян Ю. А., Эйчис В. Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М. : Химия, 1989. 256 с.

18. Jow T. R., Xu K., Borodin O., Ue M. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. Modern aspects of Electrochemistry. New York, USA : Springer Science + Business Media, 2014. 476 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>

19. Tilstam U. Sulfolane: A Versatile Dipolar Aprotic Solvent // *Org. Process Res. Dev.* 2012. Vol. 16. P. 1273–1278. <https://doi.org/10.1021/op300108w>

20. Karaseva E. V., Kuzmina E. V., Li B.-Q., Zhang Q., Kolosnitsyn V. S. Effect of the anionic composition of sulfolane based electrolytes on the performances of lithium-sulfur batteries // *J. of Energy Chemistry*. 2024. Vol. 95. P. 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.02.052>

REFERENCES

1. Dong L., Zhong S., Yuan B., Ji Y., Liu J., Liu Y., Yang C., Han J., He W. Electrolyte engineering for high-voltage lithium metal batteries. *Research*, 2022, vol. 2022, art. 2104699. <https://doi.org/10.34133/2022/9837586>

2. Fan X., Wang C. High-voltage liquid electrolytes for Li batteries: Progress and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, vol. 50, pp. 10486–10566. <https://doi.org/10.1039/D1CS00450F>

3. Lu D., Xu G., Hu Z., Cui Z., Wang X., Li J., Huang L., Du X., Wang Y., Ma J., Lu X., Lin H.-J., Chen C.-T., Nugroho A. A., Tjeng L. H., Cui G. Deciphering the interface of a high-voltage (5 V-Class) Li-ion battery containing additive-assisted sulfolane-based electrolyte. *Small Methods*, 2019, vol. 3, art. 1900546. <https://doi.org/10.1002/smt.201900546>

4. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts. *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, no. 5, pp. 575–578. <https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>

5. Xia J., Dahn J. R. Improving sulfolane-based electrolyte for high voltage Li-ion cells with electrolyte additives. *J. of Power Sources*, 2016, vol. 324, pp. 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.008>

6. Tong B., Song Z., Wan H., Feng W., Armand M., Liu J., Zhang H., Zhou Z. Sulfur-containing compounds as electrolyte additives for lithium-ion batteries. *InfoMat.*, 2021, vol. 3, pp. 1364–1392. <https://doi.org/10.1002/inf2.12235>

7. Leggesse E. G., Jiang J.-C. Theoretical study of the reductive decomposition of ethylene sulfite: A film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, no. 45, pp. 11025–11033. <https://doi.org/10.1021/jp3081996>

8. Zhang B., Metzger M., Solchenbach S., Payne M., Meini S., Gasteiger H. A., Garsuch A., Lucht B. L. Role of 1,3-propane sultone and vinyl-

ene carbonate in solid electrolyte interface formation and gas generation. *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, pp. 11337–11348. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00072>

9. Su C.-C., He M., Dato M. A., Liu Z., Hafiz H., Lopez J., Amine K. Constructing synthetic organosulfur additive for high voltage lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2025, vol. 137, art. 110807. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.110807>

10. Zuo X., Zhao M., Ma X., Xiao X., Liu J., Nan J. Effect of diphenyl disulfide as an additive on the electrochemical performance of Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂/graphite batteries at elevated temperature. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 245, no. 10, pp. 705–714. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.155>

11. Mikhaylik Y. V., Akridge J. R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 11, pp. A1969–A1976. <https://doi.org/10.1149/1.1806394>

12. Chen S., Dai F., Gordin M. L., Yu Z., Gao Y., Song J., Wang D. Functional organosulfide electrolyte promotes an alternate reaction pathway to achieve high performance in lithium–sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, pp. 4231–4235. <https://doi.org/10.1002/anie.201511830>

13. Chen S., Gao Y., Yu Z., Gordin M. L., Song J., Wang D. High capacity of lithium-sulfur batteries at low electrolyte/sulfur ratio enabled by an organosulfide containing electrolyte. *Nano Energy*, 2017, vol. 31, pp. 418–423. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.057>

14. Sheina L. V., Karaseva E. V., Lobov A. N., Kolosnitsyn V. S. Physicochemical and electrochemical properties of lithium trifluoromethanesulfonate solutions in sulfolane mixtures of 1,3-dioxolane. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2025, vol. 99, no. 2, pp. 308–317. <https://doi.org/10.1134/S0036024424703345>

15. Dimethyl disulfide. *KhiMiK. Sait o khimii i khimicheskii forum* (XuMuK. Chemistry Site and Chemical Forum). Available at: <https://xumuk.ru/encyklopedia/1344.html> (in Russian).

16. Dimethyl disulfide. *Sigma-Aldrich*. Site. Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/aldrich/471569>

17. Karapetyan Yu. A., Eichis V. N. *Physico-chemical properties of electrolyte non-aqueous solutions*. Moscow, Khimiya, 1989. 256 p. (in Russian).

18. Jow T. R., Xu K., Borodin O., Ue M. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries, Modern*

aspects of Electrochemistry. Springer Science+Business Media, New York, USA, 2014. 476 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>

19. Tilstam U. Sulfolane: A Versatile Dipolar Aprotic Solvent. *Org. Process Res. Dev.*, 2012, vol. 16, pp. 1273–1278. <https://doi.org/10.1021/op300108w>

20. Karaseva E. V., Kuzmina E. V., Li B.-Q., Zhang Q., Kolosnitsyn V. S. Effect of the anionic composition of sulfolane based electrolytes on the performances of lithium-sulfur batteries. *J. of Energy Chemistry*, 2024, vol. 95, pp. 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.02.052>

Поступила в редакцию 26.12.2025; одобрена после рецензирования 16.01.2026;
принята к публикации 30.01.2026; опубликована 31.03.2026
The article was submitted 26.12.2025; approved after reviewing 16.01.2026;
accepted for publication 30.01.2026; published 31.03.2026

Всероссийская научная конференция с международным участием «V БАЙКАЛЬСКИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ ФОРУМ»

С 4 по 10 июля 2025 г. в Республике Бурятия (4–5 июля в г. Улан-Удэ, 6–10 июля на побережье оз. Байкал в с. Горячинск) прошла одна из крупнейших национальных профильных конференций – Всероссийская научная конференция с международным участием «ПЯТЫЙ БАЙКАЛЬСКИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ ФОРУМ» (БФМ-2025).

Цели БМФ-2025 – осуществить анализ состояния научных исследований в области материаловедения и наметить стратегические направления их развития, способствовать преемственности поколений ученых-материаловедов и интеграции высшего образования, фундаментальной и прикладной науки. Основные задачи Форума – обсудить фундаментальные и прикладные проблемы материаловедения, представить последние достижения в данной области, выявить наиболее перспективные работы, в том числе проводимые молодыми учеными, способствовать творческому общению специалистов и ученых, углублению связей между учеными Сибирского региона и центральной России, стимулировать распространение научных знаний и повышение престижа науки.

Основным организатором конференции традиционно выступил Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, соорганизаторами, как и в случае предыдущих Байкальских материаловедческих форумов, были Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Федеральный исследовательский центр «Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН» и Уфимский университет науки и технологий. Организационный и Программный комитеты возглавили академик РАН, доктор химических наук, проф. В. И. Бухтияров (Институт катализа им. Г. К. Борескова) и академик РАН, доктор химических наук, проф. Е. В. Антипов (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет).

Материалы конференции (электронное издание) включают 388 работ 1146 авторов – ученых из 41 города Российской Федерации и 20 городов 13 государств ближнего и дальнего зарубежья. Авторы исследований – научные сотрудники 81 научно-исследовательского института, 74 высших учебных заведений, 16 производственных и других организаций. 45% работ, представленных российскими участниками Форума, поддержаны Российским научным фондом.

Личное участие в работе конференции приняли около 340 человек, в том числе более 260 иногородних участников. Это представители науки, образования, производства из Казахстана и крупнейших научных центров европейской части России, Урала, Сибири и Дальнего Востока (Апатитов, Астрахани, Белгорода, Владивостока, Екатеринбурга, Ижевска, Иркутска, Казани, Кирова, Красноярска, Москвы и Московской области, Нижнего Новгорода, Новосибирска, Перми, Санкт-Петербурга и Ленинградской области, Саратова, Сыктывкара, Ростова-на-Дону, Томска, Тюмени, Улан-Удэ, Уфы, Челябинска и Челябинской области, Якутска). Среди докладчиков, представляющих Сколковский институт науки и технологий, были

итальянский и иранские ученые. Наиболее представительные делегации приехали из Москвы и Московской области (93 человека из 14 НИИ, 7 вузов и 4 других организаций), Новосибирска (34 человека), Санкт-Петербурга и Ленинградской области (30 человек), Екатеринбурга (23 человека) и Уфы (21 человек). От принимающей стороны в работе Форума участвовали научные сотрудники, преподаватели, аспиранты, студенты академических институтов и вузов Улан-Удэ (прежде всего Байкальского института природопользования СО РАН, а также Бурятского государственного университета им. Д. Банзарова, Института физического материаловедения СО РАН, Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления, Института общей и экспериментальной биологии СО РАН, Бурятской государственной сельскохозяйственной академии им. В. Р. Филиппова).

Впервые в рамках БМФ-2025 работало 6 секций:

- кристаллохимические и термодинамические аспекты материаловедения, связь структуры с функциональными свойствами;
- химия и технология функциональных материалов;
- материалы для водородной энергетики и накопителей энергии;
- химия и технология сорбентов, катализаторов и материалов медицинского назначения;
- химия и технология полимерных материалов;
- конструкционные материалы и покрытия.

Как видно, тематика секций охватывала важные направления современного материаловедения.

На Форуме заслушали и обсудили 11 пленарных, 31 ключевой, 92 устных секционных доклада и 89 устных конкурсных докладов студентов (15), аспирантов (54) и молодых кандидатов наук (20). 4 доклада сделали представители спонсоров. 80 работ были представлены на постерной сессии. В числе докладчиков – 5 академиков и 1 член-корреспондент РАН, академик АН Республики Башкортостан, 65 докторов наук и профессоров.

С пленарными лекциями выступили известные материаловеды: *Антипов Е. В.*, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва), «Металл-ионные аккумуляторы: материалы и перспективы развития»; *Бурдуковский В. Ф.*, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ), «Фотополимеризационная 3D- и 4D-печать высокотемпературных полимерных изделий»; *Бухтияров В. И.*, ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН» (Новосибирск), «Формирование активных центров в нанесенных биметаллических катализаторах – разработка способов приготовления и подбор условий активации»; *Валиев Р. З.*, Уфимский университет науки и технологий (Уфа), «Наноструктурные металлические биоматериалы для медицинских применений»; *Васильев А. Н.*, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва), «Diverse magnetic chains in inorganic compounds»; *Гнеденков С. В.*, Институт химии ДВО РАН (Владивосток), «Многофункциональные защитные покрытия на поверхности металлов и сплавов»; *Оганов А. Р.*, Сколковский институт науки и технологий (Москва), «Факторы стабильности химических соединений»; *Салищев Г. А.*, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Белгород), «Многокомпонентные сплавы с несколькими основными элементами: структура и свойства»; *Тананаев И. Г.*, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (Апатиты, Мурманская обл.), «Химическая технология материалов Арктики: новые разработки и внедрения»; *Тимашев П. С.*, Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова МЗ РФ (Москва), «Умные материалы для регенеративной медицины»; *Ярославцев А. Б.*, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва), «Накопители энергии: перспективы и материалы».

На заседаниях Форума обсуждались проблемы осуществления направленного синтеза новых соединений с функционально значимыми свойствами, получения пленок и покрытий, формирования наноструктур, способствующих проявлению ценных свойств, привлекательных для инновационных применений. Рассматривались новые подходы к установлению корреляций в ряду состав–структура–свойства и возможности использования получаемых данных для решения материаловедческих задач.

Особое место в работе конференции занимали доклады, отражающие новые подходы к изучению материалов, новые методы их исследования, новые теоретические и методические разработки для изучения структуры и свойств кристаллов, композитов, стекол, керамик, пленок, покрытий, возможности автоматизации анализа данных с использованием машинного обучения.

Наряду с названными выше вопросами, тематика докладов, представленных на объединенных заседаниях и заседаниях секции «Кристаллохимические и термодинамические аспекты материаловедения. Связь структуры с функциональными свойствами», охватывала широкий круг проблем кристаллохимического дизайна новых материалов, предсказания структуры и стабильности кластеров и молекул. Значительная доля докладов была посвящена вопросам высокотемпературной кристаллохимии, поиску фаз с отрицательным (или низким) термическим расширением, использованию фазовых диаграмм для решения материаловедческих задач.

В докладах, заслушанных на секции «Конструкционные материалы и покрытия» (в совокупности с работами, представленными на стендовой сессии по данному направлению), затрагивались проблемы пластичности, трещиностойкости, коррозионной устойчивости конструкционных материалов (в том числе при эксплуатации в экстремальных условиях). Во многих из них большое внимание уделялось разработкам методов получения высоко- и среднеэнтропийных сплавов, поиску новых термобарьерных покрытий, влиянию дефектности на структуру и свойства конструкционных сплавов.

Самой представительной и многочисленной на Форуме всегда была секция «Химия и технология функциональных материалов». Тематика представленных на ней докладов связана с поиском, синтезом и всесторонним исследованием перспективных соединений и композиций с функциональными свойствами для целей микро- и наноэлектроники, лазерной техники, оптоэлектроники, хемосенсорики и других областей современной техники, усовершенствованием методов выращивания объемных кристаллов высокого качества.

Большое число работ, направленных на решение проблем поиска новых сорбентов, катализаторов, материалов медицинского назначения (в частности, средств адресной доставки лекарственных препаратов и биосовместимых 2D и 3D материалов), а также конструирования полимерных композиций с заданными прочностными и теплофизическими характеристиками, привело к созданию соответствующих секций.

Особое внимание было уделено развитию исследований, связанных со стратегией научно-технологического развития России, в частности проблемам разработки материалов, необходимых для нужд энергетики. Данная тематика нашла отражения в пленарных и ключевых докладах, в докладах секции «Материалы для водородной энергетики и накопителей энергии», в конкурсных молодежных и постерных докладах. В пленарных докладах были очерчены основные технологические тенденции и направления развития отрасли электрохимического хранения энергии в Российской Федерации, особенный акцент был сделан на роль дизайна материалов и разработку отечественных технологий их производства, без чего полноценное самостоятельное развитие отрасли не представляется возможным. В ключевых, молодежных и постерных докладах был охвачен широкий круг научных проблем, связанных с технологиями хранения энергии, включая:

- оксидные, халькогенидные, полианионные и органические электродные материалы для литий- и натрий-ионных аккумуляторов;
- связь между функциональными свойствами, кристаллической и электронной структурой электродных материалов;
- синтез электродных материалов;
- разработку новых электролитов и функциональных добавок;
- создание проточных батарей для стационарного хранения энергии.

Значительное количество сообщений было посвящено вопросам ионной проводимости в твердых электролитах на основе молибдатов. В области водородных технологий большое внимание было уделено катализаторам, электродным и конструкционным материалам для электролизеров, низкотемпературных и высокотемпературных топливных элементов, а также перспективным химическим соединениям для хранения водорода. Следует особенно отметить, что помимо экспериментальных работ были также представлены разнообразные подходы вычислительной химии.

Как уже отмечалось, в рамках Форума прошел конкурс докладов студентов, аспирантов, молодых ученых; в отдельной номинации рассматривались доклады молодых кандидатов наук. Жюри отметило высокий уровень практически всех представленных докладов и грамотные ответы докладчиков на вопросы, их желание и умение вступать в дискуссии по обсуждаемым проблемам. Победители конкурса были награждены подарками и дипломами.

В период работы Форума прошли мероприятия, посвященные памяти крупных отечественных материаловедов – члена-корреспондента АН СССР, доктора химических наук, проф. М. В. Мохосоева (1932–1990 гг.) и академика Азиатско-Тихоокеанской академии материалов, доктора химических наук, проф. Ж. Г. Базаровой (1935–2024 гг.). Вниманию участников была предложена выставка документов и фотоматериалов, отражающих жизненный путь этих замечательных ученых.

Участники конференции выразили благодарность Организационному, Программному и Локальному комитетам за проделанную работу по подготовке и проведению на высоком уровне Всероссийской научной конференции с международным участием «V Байкальский материаловедческий форум» и рекомендовали сохранить текущую периодичность проведения Форума (один раз в три года).

Зам. председателя Организационного комитета,
председатель Программного комитета
академик РАН, доктор химических наук, профессор,
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва)
Антипов Евгений Викторович

Зам. председателя Организационного комитета
доктор химических наук, профессор,
Байкальский институт природопользования СО РАН,
Бурятский государственный университет имени Д. Банзарова (Улан-Удэ)
Хайкина Елена Григорьевна

Член Организационного комитета
доктор химических наук, профессор,
Сколковский институт науки и технологий (Москва)
Абакумов Артем Михайлович

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

Учредители: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»». 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Издатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Адрес редакции: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

Подписной индекс издания 20844. Подписку на печатные издания можно оформить в Интернет-каталоге ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе (energetica.sgu.ru)

Подписано в печать 23.03.2026. Подписано в свет 31.03.2026. Выход в свет 31.03.2026.
Формат 60×84 1/8. Усл. печ. л. 6.53 (7.0). Тираж 100. Заказ 13-Т

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 6 0 0 1