

УДК 546.56

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИТАНОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

В. Г. Гоффман^{1,3✉}, **А. В. Гороховский**^{1,3}, **Э. П. Бурте**², **В. В. Слепцов**³, **Н. В. Горшков**¹,
Н. Н. Ковынева¹, **М. А. Викулова**¹, **Н. В. Никитина**¹

¹*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.
410054, Россия, Саратов, Политехническая, 77*

²*Otto von Guericke University Magdeburg
39106, Germany, Magdeburg, Universitätsplatz, 2*

³*«МАИ» – Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
125993, Россия, Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, 4*

✉ E-mail: vgoff@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.12.17 г.

Работа посвящена исследованию влияния модифицирования титановых электродов в растворах кислоты и щелочи на электрохимические, диэлектрические и ёмкостные характеристики. Показано, что плёнка, образовавшаяся на поверхности титановых пластин, по-видимому, относится к одной из модификаций титаната калия. На основании разработанных электродов были собраны макетные накопители энергии, которые показали существенное увеличение значений ёмкости и рабочего напряжения.

Ключевые слова: модифицирование, полититанат калия, титан, импеданс, композит, диэлектрическая проницаемость, накопитель энергии.

MODIFIED TITANIUM ELECTRODES FOR ENERGY STORAGE

Vladimir G. Goffman^{1,3✉}, Scopus Author ID: 6505761805, vgoff@mail.ru
Alexander V. Gorokhovskiy^{1,3}, ORCID: 0000-0002-3859-9720, algo54@mail.ru
Edmund P. Burte², Scopus Author ID: 7003290353, edmund.burte@ovgu
Vladimir V. Sleptsov³, ORCID: 0000-0002-1171-336X, 08fraktal@inbox.ru
Nikolai V. Gorshkov¹, ORCID: 0000-0003-3248-3257, navigator03@rambler.ru
Natalya N. Kovyneva¹, ORCID: 0000-0002-8866-6127, k.natasha_86@bk.ru
Mariya A. Vikulova¹, ORCID: 0000-0003-0092-6922, vikulovama@yandex.ru
Natalya V. Nikitina¹, ORCID: 0000-0002-4089-2387, natashenka_vitalevna@mail.ru

¹*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
77, Politechnicheskaya Str., Saratov, 410054, Russia*

²*Otto von Guericke University Magdeburg
2, Universitätsplatz, Magdeburg, 39106, Germany*

³*“MAI” – Moscow Aviation Institute (National Research University)
4, Volokolamskoe Shosse, A-80, GSP-3, Moscow, 125993, Russia*

Received 18.12.17

The work is devoted to the study of the influence of the titanium electrodes modification in acid and alkali solutions, on electrochemical, dielectric and capacitive characteristics. The paper shows that the film formed on the surface of titanium plates is likely to refer to one of the modifications of potassium titanate. Based on the obtained electrodes, prototype energy storage devices were assembled, which showed a significant increase in capacitance and operating voltage.

Key words: modification, potassium polytitanate, titanium, impedance, composite, dielectric permeability, energy storage.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-4-225-234

ВВЕДЕНИЕ

Применением композиционных материалов в накопителях энергии, в том числе в литиевых, в настоящее время широко занимаются как отдельные учёные, так и ведущие университеты и промышленные предприятия [1, 2]. В последнее время появилось множество работ, посвящённых различной комбинации соединений оксида титана с солями калия и лития [3]. Такие композиционные материалы представляют интерес с точки зрения их применения в накопителях энергии в качестве анодных и катодных материалов [4–6].

Одним из таких материалов может быть полтитанат калия (ПТК) [7, 8]. ПТК с мольным соотношением $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ от 3.7 до 6.6, который представляет собой квазидвумерный материал, состоящий из слоистых частиц чешуйчатой формы с поперечным размером 200–800 нм и толщиной 10–40 нм. Кристаллическая структура самих частиц полтитаната калия подобна искажённой структуре лепидокросита [9] и построена из двойных слоёв, сформированных титан-кислородными октаэдрами. В межслойном пространстве ПТК расположены ионы калия, гидроксония и некоторое количество молекулярной воды. Величина межслоевого расстояния варьируется в широких пределах и составляет 0.9–1.8 нм в зависимости от соотношения $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$. Слоистая структура и присутствие в составе ПТК довольно большого количества абсорбционной (до 15 мас.%) и структурной (до 3 мас.%) воды позволяют рассматривать его как перспективный среднетемпературный твёрдый электролит [10] с протонной проводимостью. После отжига при температурах до 700°C ПТК теряет воду, и становится диэлектриком. Однако в ПТК возможна замена калия на литий, и новый материал может стать обратимым по ионам лития и найти применение в литиевых накопителях энергии.

Также следует подчеркнуть, что ПТК в зависимости от легирования или модифицирования может изменять свои электро-

химические и электрофизические свойства в широком диапазоне значений проводимости, диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь [11] и некоторых адсорбционных и механических свойств [12]. Так, в работе [13] авторы применили способ последовательной обработки титановых имплантатов в кислоте (HCl) и щёлочи (KOH) с целью получения пористого, частично гидратированного аморфного покрытия в виде титаната калия, который, как было показано, обладает высокой адгезией и биосовместимостью.

Настоящая статья посвящена исследованию электрохимических и электрофизических свойств образующегося покрытия при модифицировании титановых электродов последовательно в кислой и щелочной средах, применению и испытанию полученных электродов в макетных накопителях энергии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка поверхности рабочих титановых электродов и нанесение покрытия проводилась в соответствии с методами, представленными в работах [14–16]. Предварительно проводилась очистка поверхности титановых пластин мелкозернистым шлифовальным абразивом. Процедуру обезжиривания поверхностей проводили техническим этиловым спиртом (чистота 95 %), после чего электроды из титановой фольги (или титановых пластин) помещали в мерный стакан с водным раствором соляной кислоты (концентрация 35.5%) для травления и формирования на поверхности титана слоя, обладающего повышенной реакционной способностью. Обработку в растворе кислоты производили при температуре 50°C. В зависимости от времени обработки получали разный рельеф поверхности. После этого образцы титановых электродов промывали и сушили при температуре 45°C. Далее проводили химическую обработку полученных образцов в 5 М водном растворе KOH в течение 0.25–4.00 ч при температуре 60°C (рис. 1).

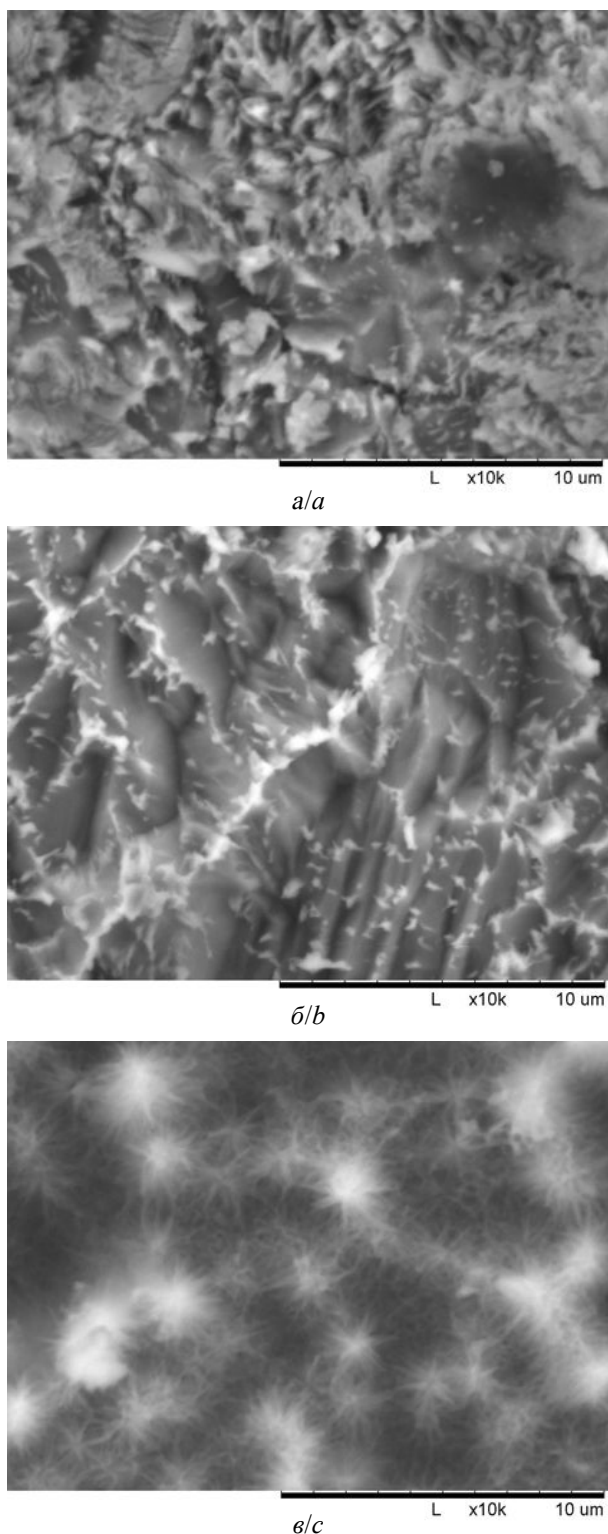


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности титановых пластин в зависимости от времени обработки их в растворе кислоты, ч: *a* – 0.25, *b* – 2, *c* – 4

Fig. 1. SEM images surface of titanium plates depending on the time of their treatment in acid solution, hours: *a* – 0.25, *b* – 2, *c* – 4

Морфологию поверхности и фазовый состав полученных электродов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Aspek Explorer («ASPPEX», США), оснащённого устройством для локального рентгеновского микроанализа и рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA («Thermo Fisher Scientific», Швейцария).

Циклические потенциодинамические исследования проводили на импедансметре-потенциостате Novocontrol Alpha AN («Novocontrol Technologies», Германия) при скоростях развёртки потенциала от 10 до 1000 мВ/с.

Частотные зависимости комплексного импеданса изготовленных макетных накопителей $Z = (Z' + i \cdot Z'')$ измеряли с помощью импедансметра Novocontrol Alpha AN при шаговом изменении частоты в диапазоне от 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой измеряемого сигнала от 10 до 50 мВ. По измеренным значениям импеданса Z' и Z'' вычисляли частотные зависимости ёмкости [17].

В качестве электролита в макетных накопителях энергии использовали полимерный композит на основе фосфорновольфрамной кислоты (ФВК) и поливинилового спирта (ПВС) с добавками ПТК [18, 19].

Сборка макетных накопителей производилась следующим образом: на осушенные поверхности титановых пластин, поверхность которых представляла плёнка титаната калия, наносили тонкий слой полимерного электролита. По краям пластины прокладывали конденсаторную бумагу толщиной 70 микрон. На вторую пластину также наносили слой полимерного электролита. Слои выдерживали определённое время для полимеризации, и затем пластины прижимали друг к другу, прикладывая давление около 100 МПа. Таким образом, толщина электролитного слоя не превышала 70 микрон (толщина конденсаторной бумаги), а рабочая площадь макетных конденсаторов составляла примерно 4 см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначальные циклические вольт-амперные зависимости (рис. 2, *a*) на чистых необработанных титановых электродах фиксируют начало увеличения тока электрохимической реакции разложения, примерно при 1.1 В, что близко к потенциалу разложения воды.

Циклирование макетных суперконденсаторов, собранных на основе электродов, полученных после последовательной обработки в кислоте и в щелочи, в течение 0.25 ч меняет вид зависимости тока от напряжения

(рис. 2, *б*). Электрохимическое разложение электролита смещается в область более высоких напряжений и достигает 1.7 В. Причем многократное циклирование макетного накопителя дополнительно увеличивает рабочее напряжение вплоть до 2.2 В. Средняя удельная ёмкость на один электрод рассчитывалась по соотношению $C = Q/(U \times S)$ Ф/см², где Q – абсолютный заряд, Кл, как модуль суммы заряда и разряда (рис. 2, *в*, *г*), U – разность потенциалов В, S – геометрическая площадь макетного накопителя, см² [20]. Для первого случая она состав-

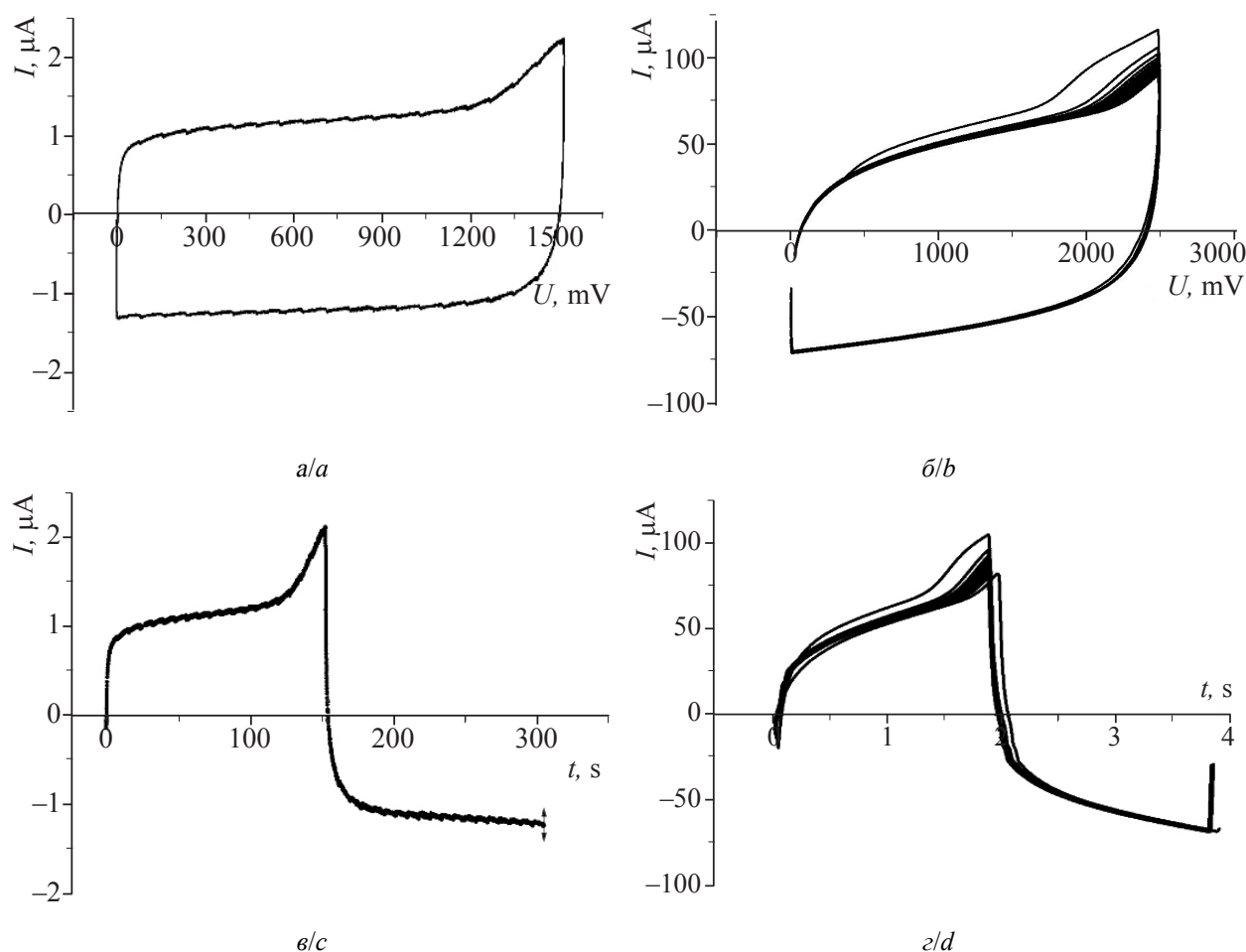


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма симметричного конденсатора на основе титановых электродов (двух-электродная система): *a* – немодифицированные (скорость изменения потенциала 10 мВ/с); *б* – модифицированные в течение 0.25 ч (скорость изменения потенциала 1000 мВ/с), *в*, *г* – циклическое изменение тока заряда и разряда

Fig. 2. Cyclic voltammogram of a symmetrical capacitor based on titanium electrodes (two-electrode system): *a* – unmodified (rate of change of potential 10 mV/s); *b* – modified within 0.25 hours (rate of change of potential 1000 mV/s), *c*, *d* – cyclic variation of the charge and discharge current

ляет $3.4 \cdot 10^{-4}$ Ф/см², для макета с модифицированными электродами $2.6 \cdot 10^{-2}$ Ф/см². Как показывают расчёты, ёмкость увеличивается на полтора порядка.

Более длительная последовательная обработка титановых пластин в кислоте и щёлочи позволяет получить поверхность электродов более рельефной (см. рис. 1, б) и, по-видимому, с увеличенной толщиной плёнки активного диэлектрика. Циклирование ячейки, собранной с электродами, обработанными в течение 2 ч (рис. 3, а), увеличивает эффективное рабочее напряжение электролита до 2.7 В. При этом ёмкость увеличивается незначительно. Удельная энергия при такой обработке электродов увеличивается только за счет увеличения рабочего напряжения.

Дальнейшая обработка титановых пластин в кислоте и щёлочи в течение 4 ч (рис. 1, б) создаёт на поверхности электродов структуру в виде игольчатой системы (ёжиков) и увеличивает рабочее напряжение (потенциал разложения электролита) до 3.1 В. Ёмкостные характеристики при этом изменяются также незначительно (см. рис. 3).

Увеличение рабочего напряжения может быть связано с распределением потенциала в диэлектрической плёнке, образовавшейся вследствие обработки электродов в кислотном и щелочном растворах. Рентгенофазовый анализ поверхности электродов (рис. 4) позволяет обнаружить рефлекссы тетратитаната калия состава $K_2Ti_4O_9$. На немодифицированном образце рефлекссов тетратитаната калия не наблюдается. Элементный анализ также подтверждает наличие калия в образовавшейся пленке. Учитывая невысокую интенсивность рефлекссов и относительно большие значения полуширины образовавшейся фазы, можно предположить, что образовавшаяся поверхностная плёнка тетратитаната калия является частично квазиморфной и, возможно, включает в себя фазу титаната калия [13].

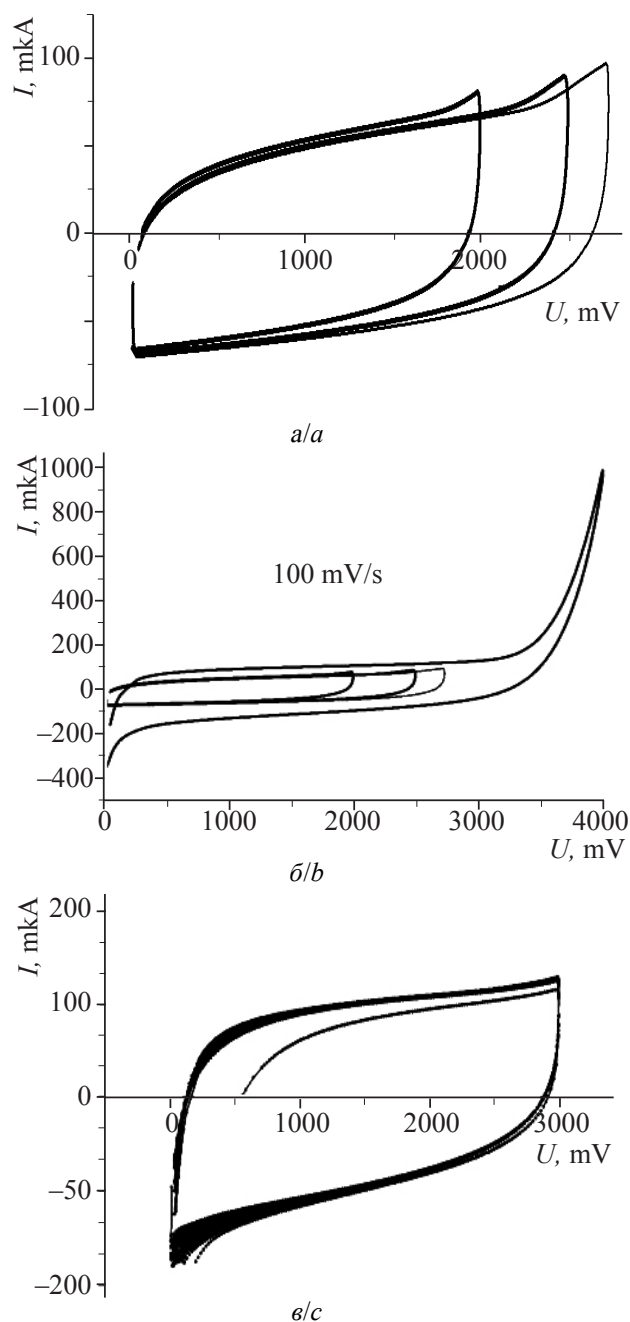


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма (1000 мВ/с) симметричного конденсатора на основе титановых электродов, обработанных в течение 2.0 ч (а) и 4 ч (б, в). Ячейка двухэлектродная

Fig. 3. Cyclic voltammogram (1000 mV/s) of a symmetrical capacitor based on titanium electrodes treated for 2.0 hours (a) and 4 hours (b, c). The cell is two-electrode

Из импедансных измерений была получена частотная зависимость эффективной ёмкости (рис. 5) и при экстраполяции низкочастотного участка такой зависимости

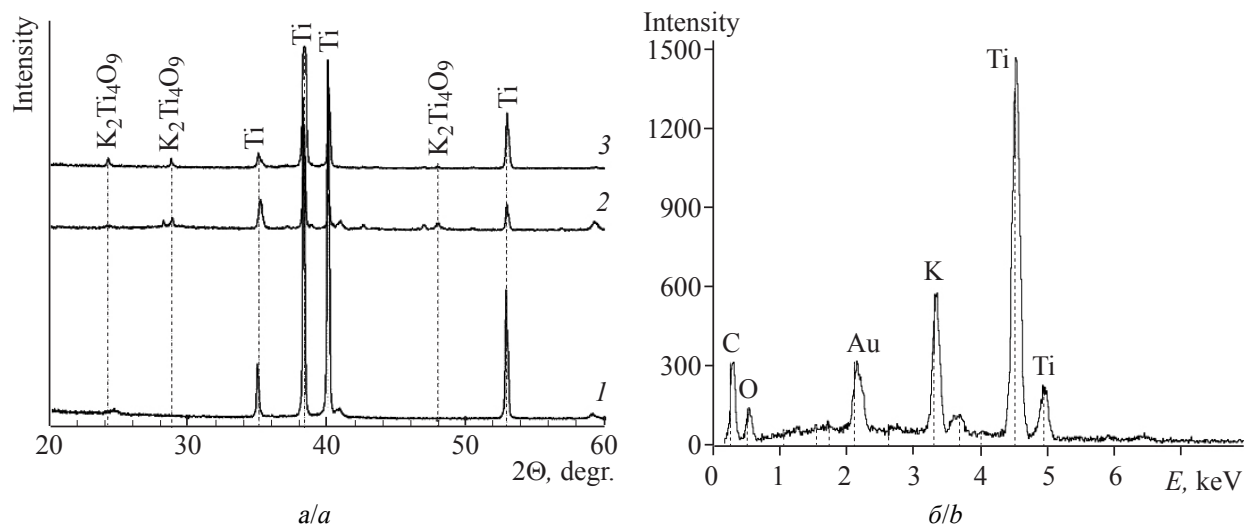


Рис. 4. Дифрактограммы образцов титановых электродов (а): 1 – титановый электрод; 2 – титановый электрод, обработанный в течение 2 ч; 3 – титановый электрод, обработанный в течение 4 ч; и элементный состав покрытия электрода (б)

Fig. 4. XRD patterns of samples titanium electrodes (а): 1 – titanium electrode; 2 – titanium electrode, processed for 2 hours; 3 – titanium electrode processed for 4 hours; and elemental properties of electrode coating (b)

на сверхнизкие частоты можно было оценить возможную ёмкость на постоянном токе, которая составляла порядка 10^{-4} Ф/см³ при условной толщине накопителя энер-

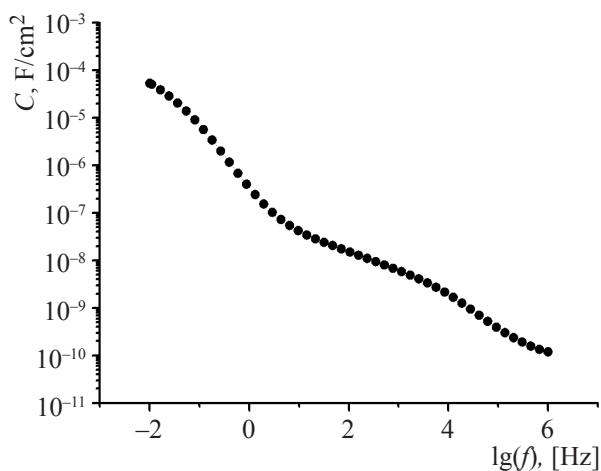


Рис. 5. Частотная зависимость удельной ёмкости однослойного макетного конденсатора

Fig. 5. Frequency dependence of the specific capacitance of a single-layer mock-up capacitor

гии 100 мкм. Набор из собранных планарных элементов накопителей позволит получить удельную объёмную ёмкость, равную 10^{-2} Ф/см³. Удельная энергия накопителя с учётом рабочего напряжения 3 В соста-

вит 6 Вт·ч/кг, что вполне удовлетворительно для плёночных планарных накопителей энергии.

Циклирование макетных накопителей (см. рис. 3, в) до 50 циклов показало устойчивую работу в интервале напряжений от нуля до 3 В. Признаков разложения электролита в указанном интервале напряжений не наблюдалось.

Применение полученных результатов с использованием тканого графитового материала «Бусофит» в качестве электродов, предварительно покрытых плёнкой титана и обработанных по описанной выше технологии, позволило увеличить ёмкостные характеристики со значения $3.3 \cdot 10^{-4}$ Ф/см² («Бусофит» без покрытия титаном), примерно на три порядка (рис. 6). Удельная ёмкость макетного накопителя энергии составила 0.3 Ф/см² при толщине накопителя примерно 0.2 мм. Следовательно, удельная объёмная ёмкость может достигнуть 15 Ф/см³. При расчёте на один электрод ёмкость составит 30 Ф/см³. Удельная энергия такого макетного образца при рабочем напряжении 3 В приблизительно оценивается как 20 Вт·ч/кг.

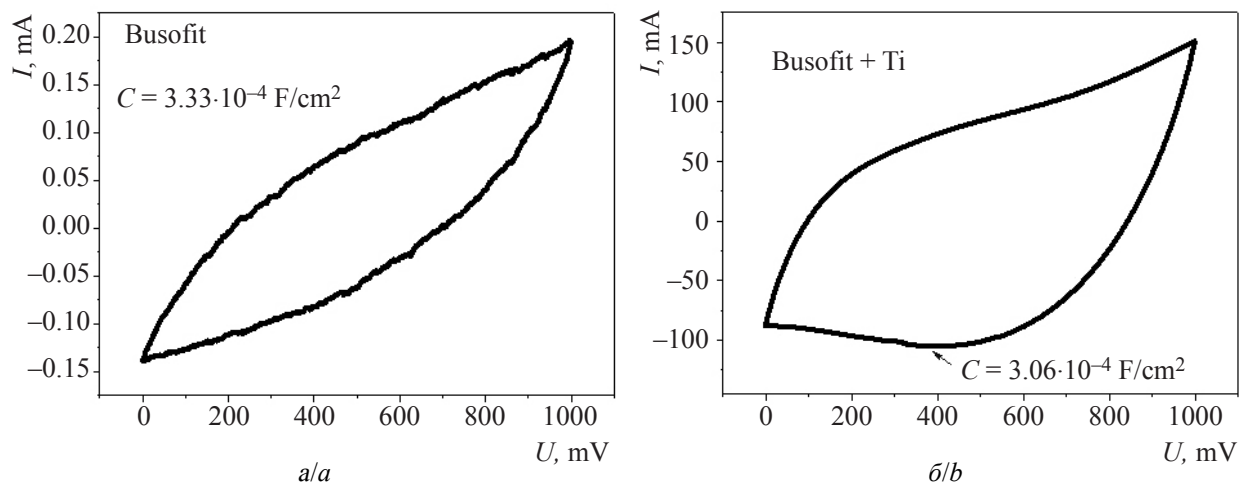


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма (10 мВ/с) симметричного конденсатора на основе ткани «Бусофит»: а – «Бусофит» без покрытия титаном, б – «Бусофит», покрытый плёнкой титана и модифицированный
 Fig. 6. Cyclic voltammogram (10 mV/s) of a symmetrical capacitor based on the “Busofit” fabric: a – unmodified, b – coated with a titanium film and modified

При замене полимерного водосодержащего электролита на неводный, например, на перхлорат лития в пропиленкарбонате, удельная энергия макетных накопителей энергии возрастает до 75 Вт·ч/кг, что значительно превосходит удельную энергию свинцовых аккумуляторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружен эффект влияния последовательной модификации поверхности титановых электродов в водных растворах соляной кислоты и щёлочи (КОН) на величину ёмкости и рабочего напряжения макетных накопителей энергии. Изготовленные макетные

накопители с применением таких электродов и водосодержащего полимерного электролита, в состав которого входят ПВС, фосфорновольфрамовая кислота и нанокластеры ПТК, показали значения удельной ёмкости в расчёте на один электрод 0.6 Ф/см², рабочее напряжение 3 В и удельную накопленную энергию 20 Вт·ч/кг. В накопителях энергии, выполненных на основе литийсодержащего электролита, удельная запасённая энергия при этом увеличивается до 75 Вт·ч/кг. Однако установление теоретических основ такого влияния и проверка выдвинутых предположений требует дополнительных исследований, которые авторы статьи планируют провести в будущем.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, grant agreement no. 14.577.21.0275 dated September 26, 2017, the unique identifier of the project RFMEFI57717X0275.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чудинов Е. А., Ткачук С. А., Шишко В. С. Технологические основы производства литий-ионного аккумулятора // Электрохим. энергетика. 2015. Т. 15, № 2. С. 84–92.

2. Шунтер Ф., Аурбах Д. Прошлое, настоящее и будущее литий-ионных аккумуляторов: краткий обзор // Электрохимия. 2016. Т. 52, № 12. С. 1229–1258.

3. Бушкова О. В., Ярославцева Т. В., Добровольский Ю. А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор) // *Электрохимия*. 2017. Т. 53, № 7. С. 763–787.
4. Liang Q., Cao N., Song Z., Gao X., Hou L., Guo T., Qin X. Co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets with enhanced rate performance for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 251. P. 407–414.
5. Bai L., Xue W., Li Y., Liu X., Li Y., Sun J. The Surface Behaviour of an $\text{Al-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, № 17. P. 15805–15810.
6. Zhou K., Fan X., Chen W., Chen F., Wei X., Li A., Liu J. Nitrogen-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon hybrids derived from inorganic polymer for fast lithium storage // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 247. P. 132–138.
7. Гороховский А. В., Палагин А. И., Панова Л. Г., Устинова Т. П., Бурмистров И. Н., Аристов Д. В. Производство субмикро-наноразмерных полититанатов калия и композиционных материалов на их основе // *Нанотехника*. 2009. № 3. С. 38–44.
8. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio // *J. Amer. Cer. Soc.* 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065.
9. Maluangnont T., Chanlek N., Suksawad T., Tonket N., Saikhamdee P., Sukkha U., Vittayakorn N. Beyond soft chemistry—bulk and surface modifications of polycrystalline lepidocrocite titanate induced by post-synthesis thermal treatment // *Dalton Transactions*. 2017. Vol. 46, № 41. P. 14277–14285.
10. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Sevryugin A. V. Preparation and dielectric properties of ceramics based on mixed potassium titanates with the hollandite structure // *Inorganic Materials*. 2016. Vol. 52, № 6. P. 587–592.
11. Gorokhovskii A. V., Gorshkov N. V., Burmistrov I. N., Goffman V. G., Tretyachenko E. V., Sevryugin A. V., Fedorov F. S., Kovyneva N. N. Studying dispersions of ferroelectric nanopowders in dioctyl phthalate as dielectric media for capacitive electronic components // *Technical Physics Letters*. 2016. Vol. 42, № 6. P. 659–662.
12. Tretyachenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Yurkov G. Y., Fedorov F. S., Vikulova M. A., Kovaleva D. S., Orozaliev E. E. Adsorption and photo-catalytic properties of layered lepidocrocite-like quasi-amorphous compounds based on modified potassium polytitanates // *Particuology*. 2014. Vol. 17. P. 22–28.
13. Манцууров А. А., Гороховский А. В., Бурмистров И. Н., Третьяченко Е. В. Структура и свойства биосовместимых поверхностных слоев, полученных при химической обработке титановых имплантов // *Фундаментальные исследования*. 2014. Т. 2, № 11. С. 311–315.
14. Wen H. B., Liu Q., Wijn J. De, Groot K. De, 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. P. 121–128.
15. Wen H. B., Wolke J. G. C., de Wijn J. R., Liu Q., Cui F. Z., de Groot K. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments // *Biomaterials*. 1997. Vol. 18, № 22. P. 1471–1478.
16. Jonasova L., Muller F. A., Helebrant A., Strnad J., Greil P. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium // *Biomaterials*. 2004. Vol. 25, № 7–8. P. 1187–1194.
17. Macdonald J. R., Barsoukov E. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Canada: John Wiley & Sons, 2005. 595 p.
18. Полимерный протонпроводящий композиционный материал: пат. 2529187 РФ: МПК C08L 29/04, B01D71/38, H01G9/025/ Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Слепцов В. В.: заявл. 14.05.2013; опубл. 27.09.2014.
19. Goffman V. G., Sleptsov V. V., Kovyneva N. N., Gorshkov N. V., Telegina O. S., Gorokhovskiy A. V. Effect of Nanosized Potassium Polytitanate on the Properties of Proton-Conducting Composite Based on Phosphotungstic Acid and Polyvinyl Alcohol // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2016. Vol. 52, № 5. P. 318–322.
20. Stoller M. D., Ruoff R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors // *Energy & Environmental Science*. 2010. Vol. 3, № 9. P. 1294–1301.

REFERENCES

1. Chudinov E. A., Tkachuk S. A., Shishko V. S. Tekhnologicheskie osnovy proizvodstva litiy-ionnogo akkumulyatora [Technological bases of lithium-ion batteries production]. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 84–92 (in Russian).
2. Shipper F., Aurbach D. Proshloe, Nastoiashchee I Budushchee Litii-Ionnykh Akkumulyatorov: Kratkii Obzor [Past, Present and Future of Li-ion batteries: a short review]. *Elektrokhimiia [Electrochemistry]*, 2016, vol. 52, no. 12, pp. 1229–1258 (in Russian).
3. Bushkova O. V., Yaroslavtseva T. V., Dobrovolskiy Yu. A. Novye soli litiya v elektrolitakh dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov (obzor) [New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review)]. *Elektrokhimiia [Electrochemistry]*, 2017, vol. 53, no. 7, pp. 763–787 (in Russian).

4. Liang Q., Cao N., Song Z., Gao X., Hou L., Guo T., Qin X. Co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets with enhanced rate performance for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 251, pp. 407–414.
5. Bai L., Xue W., Li Y., Liu X., Li Y., Sun J. The Surface Behaviour of an Al-Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolyte. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 17, pp. 15805–15810.
6. Zhou K., Fan X., Chen W., Chen F., Wei X., Li A., Liu J. Nitrogen-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon hybrids derived from inorganic polymer for fast lithium storage. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 247, pp. 132–138.
7. Gorokhovskiy A. V., Palagin A. I., Panova L. G., Ustinova T. P., Burmistrov I. N., Aristov D. V. Manufacturing submicro-nanoscale potassium polytitanates and composite materials based on them. *Nanotekhnika [Nanotechnics]*, 2009, no. 3, pp. 38–44 (in Russian).
8. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio. *J. Am. Cer. Soc.*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065.
9. Maluangnont T., Chanlek N., Suksawad T., Tonket N., Saikhamdee P., Sukkha U., Vittayakorn N. Beyond soft chemistry—bulk and surface modifications of polycrystalline lepidocrocite titanate induced by post-synthesis thermal treatment. *Dalton Transactions*, 2017, vol. 46, no. 41, pp. 14277–14285.
10. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Sevryugin A. V. Preparation and dielectric properties of ceramics based on mixed potassium titanates with the hollandite structure. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 6, pp. 587–592.
11. Gorokhovskii A. V., Gorshkov N. V., Burmistrov I. N., Goffman V. G., Tretyachenko E. V., Sevryugin A. V., Fedorov F. S., Kovynova N. N. Studying dispersions of ferroelectric nanopowders in dioctyl phthalate as dielectric media for capacitive electronic components. *Technical Physics Letters*, 2016, vol. 42, no. 6, pp. 659–662.
12. Tretyachenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Yurkov G. Y., Fedorov F. S., Vikulova M. A., Kovaleva D. S., Orozaliev E. E. Adsorption and photo-catalytic properties of layered lepidocrocite-like quasi-amorphous compounds based on modified potassium polytitanates. *Particuology*, 2014, vol. 17, pp. 22–28.
13. Mantsurov A. A., Gorokhovskiy A. V., Burmistrov I. N., Tretyachenko E. V. Stroenie i svoystva biosovmestimykh poverkhnostnykh sloev, poluchennykh pri khimicheskoy obrabotke titanovykh implantov [Structure and properties of biocompatible surface layers obtained under the chemical treatment of the titanium implants]. *Fundamental'nye issledovaniya [Fundamental research]*, 2014, vol. 2, no. 11, pp. 311–315 (in Russian).
14. Wen H. B., Liu Q., Wijn J. De, Groot K. De, 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, pp. 121–128.
15. Wen H. B., Wolke J. G. C., de Wijn J. R., Liu Q., Cui F. Z., de Groot K. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments. *Biomaterials*, 1997, vol. 18, no. 22, pp. 1471–1478.
16. Jonasova L., Muller 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.
17. Macdonald J. R. Barsoukov E. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Canada, John Wiley & Sons, 2005. 595 p.
18. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Slep-tsov V. V., Gorshkov N. V., Telegina O. S., Kovnev A. V., Fedorov F. S. *Polimernyy protonprovod-yaschiy kompozitsionnyy material [Proton-conducting composite polymer material]*. Patent RU no. 2529187, 2014 (in Russian).
19. Goffman V. G., Slep-tsov V. V., Kovynova N. N., Gorshkov N. V., Telegina O. S., Gorokhovskiy A. V. Effect of Nanosized Potassium Polytitanate on the Properties of Proton-Conducting Composite Based on Phosphotungstic Acid and Polyvinyl Alcohol. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2016, vol. 52, no. 5, pp. 318–322.
20. Stoller M. D., Ruoff R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy & Environmental Science*, 2010, vol. 3, no. 9, pp. 1294–1301.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гоффман Владимир Георгиевич – доктор химических наук, профессор, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Тел.: +7(905)279-4637, e-mail: vggoff@mail.ru

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

Бурте Эдмонд – профессор, Магдебургский университет имени Отто фон Гёрике, Германия. Тел.: +49-391-67-58398, e-mail: edmund.burte@ovgu.de

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

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

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

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

Никитина Наталия Витальевна – магистрант, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7(8452)99-86-27, e-mail: natashenka_vitalevna@mail.ru