

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 Владиленович, 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 КОН 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 КОН; 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).

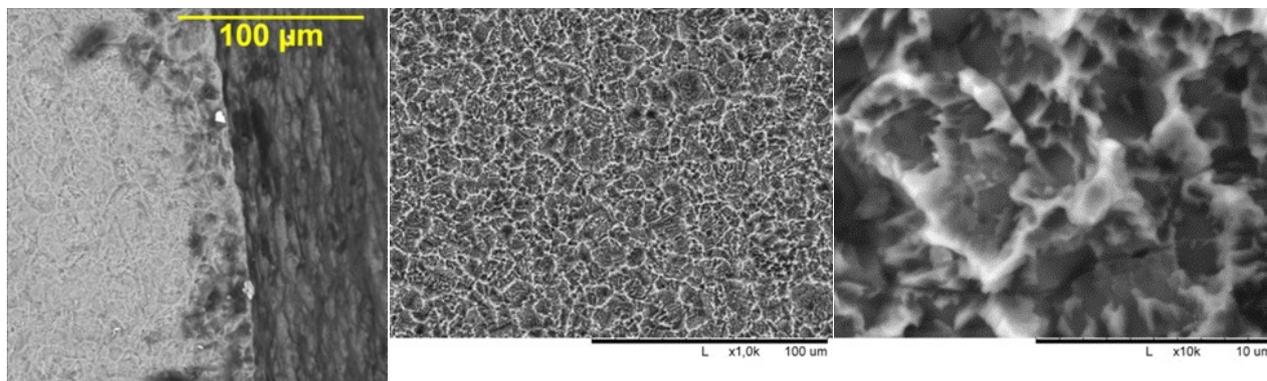


Рис. 1. Электронные фотографии поверхности титановой фольги после обработки в концентрированном растворе HCl (при различном увеличении). Слева – вид со стороны торца (шлифованный образец)

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-

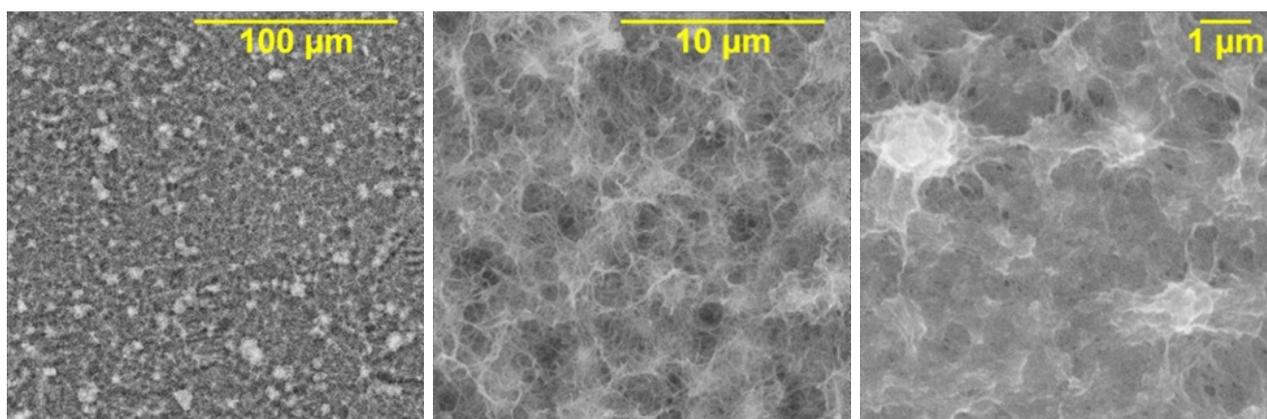


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности титановой фольги (СЭМ, при различных увеличениях), обработанной последовательно в концентрированных водных растворах HCl и KOH

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

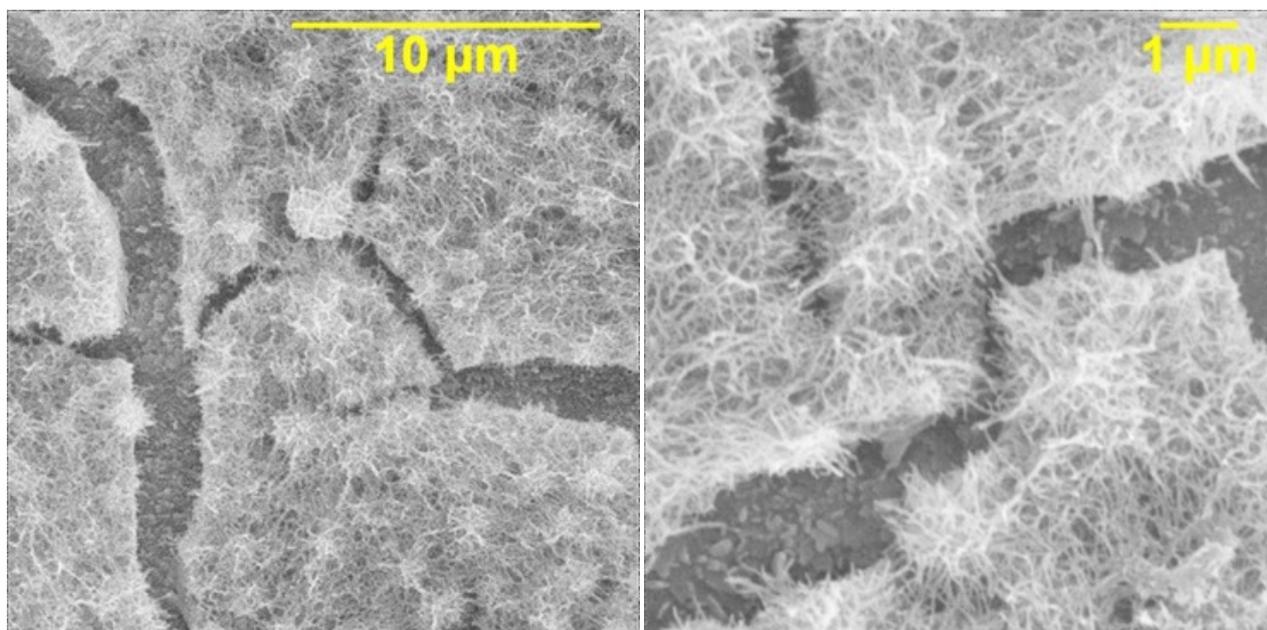


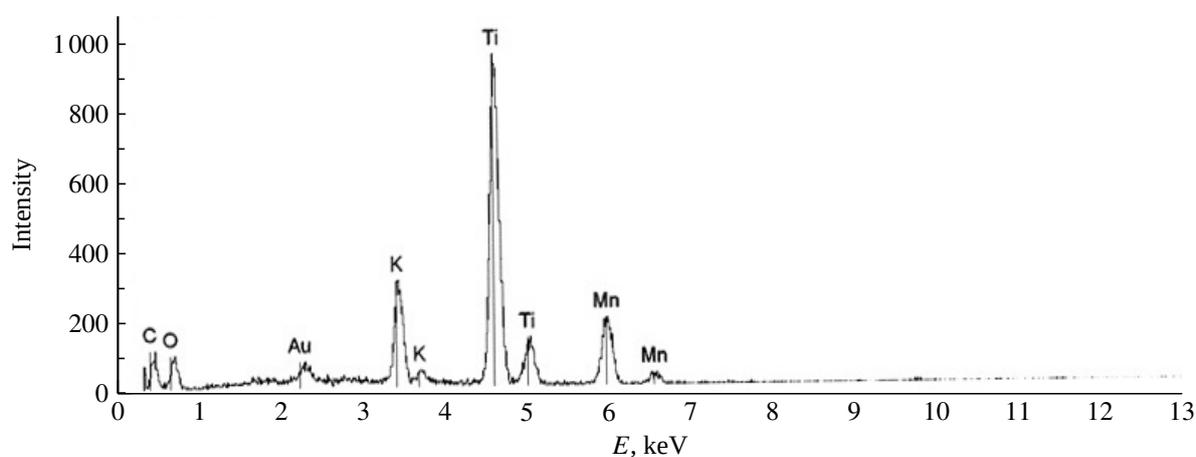
Рис. 3. Электронная фотография поверхности титановой фольги с покрытием, полученным после последовательной обработки в водных растворах HCl, KOH и $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и обжига при 750°C

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

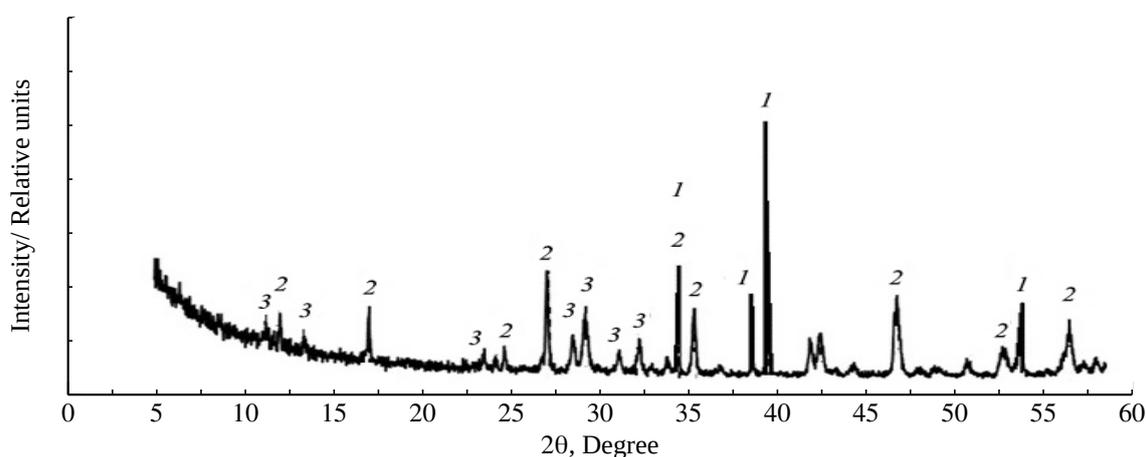
трещины, однако в их глубине поверхность подложки также покрыта кристаллическими частицами.

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 – $K_2Ti_6O_{13}$

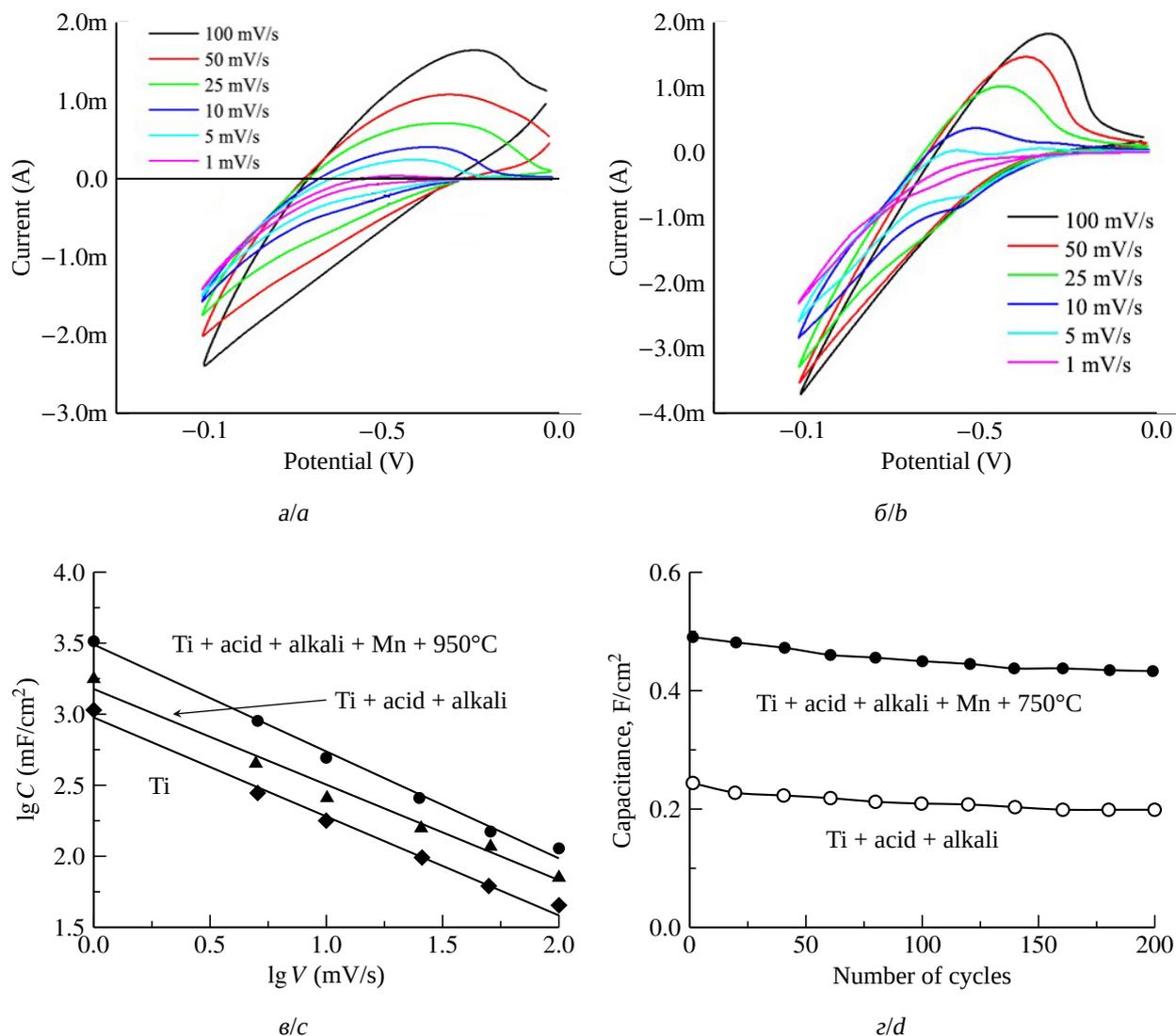


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, полученные при разной скорости развертки потенциала для титановых электродов, последовательно обработанных в растворах кислоты и щелочи (а), дополнительно обработанных в растворе сульфата Mn с последующим обжигом (б) и зависимость удельной емкости титановых электродов 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., Zheleznov 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